# Journal für praktische Chemie

**N. F. Band 142, Heft 3—5** **12. Februar 1935**


## Zur Kenntnis des Twitchell-Reaktivs[1])


Von **Erich Schlutius**†



(Eingegangen am 30. Dezember 1934)


### Allgemeiner Teil

Im Jahre 1898 veröffentlichte Ernst Twitchell ein Verfahren zur Spaltung von Fetten und fetten Ölen[2]), bei dem als wirksame Substanz das Kondensationsprodukt aus einer „Fettsäure", einer aromatischen Verbindung (Benzol, Phenol, Naphthalin) und konz. Schwefelsäure dient. Die vorzügliche, dem Präparat eigentümliche Wirkung, unter geeigneten Bedingungen die natürlichen Fette und Öle in ihre Komponenten — Glycerin und freie Fettsäuren — zu zerlegen, durch die es alle anderen Spaltungsmethoden mit Ausnahme der Spaltung unter Druck wesentlich übertrifft, verschaffte ihm sehr bald eine ausgedehnte Anwendung in der Technik. Nach späteren Versuchen[3]) ist Twitchells „Reaktiv" nicht nur als Spaltmittel der Fettsäureglyceride, sondern auch als Katalysator zum Aufbau von Estern aus Fettsäuren und alkoholischen Komponenten verwendbar. Von dieser zweiten Möglichkeit, also z. B. der katalytischen Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin, ist aus begreiflichen Gründen bisher kaum Gebrauch gemacht worden.

[1]) Der Verf., der als junger aktiver Hauptmann aus dem Felde heimkehrte, hatte sich in der Nachkriegszeit dem Studium der Chemie gewidmet und später, nach seinem Übertritt in die Technik, Zeit und Kraft gefunden, das von ihm selbst gewählte Thema erfolgreich zu bearbeiten. Kurz vor seiner in Aussicht genommenen Promotion zum Dr.-Ing. ereilte ihn, in der Blüte seiner Jahre, der Tod und bereitete seiner hoffnungsreichen Laufbahn ein jähes Ende. Bucherer.

[2]) D.R.P. 114491, vom 6. März 1898.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 566 (1907).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Twitchell-Reaktiv durch andere gleichwirkende Mittel zu ersetzen; doch haben sich bisher alle Arbeiten in den von Twitchell vorgezeichneten Bahnen bewegt. Bei dem „Pfeilringspalter" der Vereinigten Chemischen Werke in Charlottenburg[1]) z. B. wird als Fettsäurekomponente hydriertes Ricinusöl benutzt; der weiterhin bekannte Kontaktspalter von G. Petroff[2]) besteht aus Erdölsulfonsäuren.

Twitchell bezeichnet das von ihm gefundene Reagens als eine „aromatische Sulfofettsäure" und gibt ihm, bei Verwendung von Benzol als aromatischer Reaktionskomponente, die Formel: $C_6H_4(HSO_3).C_{18}H_{35}O_2$, ohne damit Näheres über die Konstitution auszusagen. Spätere ausbauende Versuche, besonders von Lewkowitsch[3]), ergaben, daß sich als aromatischer Teil Naphthalin besonders eignet, weshalb in der Praxis auch wohl nur Naphthalin zur Verwendung gelangt. Demgemäß habe ich lediglich das aus Naphthalin erhältliche Twitchell-Reaktiv zur Untersuchung herangezogen.

Über die Wirkungsweise des Reaktivs. Das Reaktiv ist eine in der Wärme dickflüssige, in der Kälte zähe bis feste Masse von brauner Farbe und süßlichem Geruch, der bei unreinen Präparaten vollkommen von Schwefeldioxyd überdeckt wird. Es ist in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wäßrige Lösung, wie die seiner Alkalisalze, schäumt stark. Außer in Wasser löst sich die „Naphthalinstearosulfosäure", so bezeichnet Twitchell die Verbindung, leicht in Fetten und Ölen. Diese Eigenschaft verleiht dem Reaktiv die eigentümliche, stark emulgierende Wirkung, die sich auch bei Siedetemperatur des Wassers erhält, ein Beweis für die Beständigkeit der Verbindung. Die gewöhnliche Stearinschwefelsäure, die bei Zimmertemperatur gleichfalls ein gewisses Emulsionsvermögen zeigt, verliert diese Eigenschaft sofort bei 100°, da sie dann in Schwefelsäure und Oxystearinsäure zerfällt; diese Spaltstücke aber emulgieren Wasser und Fett nicht mehr.

---

[1]) E.P. 749, 1912.
[2]) D.R.P. 264785, 271433.
[3]) Ubbelohde u. Goldschmidt, Handb. d. Öle u. Fette I, 160ff.

In der Praxis wird das Reaktiv nur bei der Siedetemperatur des Wassers angewandt, da hierdurch der Spaltprozeß wesentlich abgekürzt wird. Über die spezifische katalytische Wirkungsweise des Reaktivs, das nur in kleinen Mengen von 1—2% zugesetzt wird, besteht trotz vieler Erklärungsversuche noch keine endgültige Klarheit. Twitchell schreibt die Wirkung des Reaktivs dem Umstande zu, daß es zunächst eine innige Emulsion der beiden Stoffe Wasser und Fett vermittelt und weiterhin, als starke Säure, Ester zu verseifen vermag. Diese Ansicht vertreten auch Benz und Goldschmidt[1]) sowie Ubbelohde und W. Roederer[2]), während Heffter[3]) die Spaltwirkung einzig der emulsionsfördernden Eigenschaft des Reaktivs zuschreibt. Grimlund[4]) und auch Hoyer[5]) kommen zu dem Schluß, daß das Reaktiv bzw. dessen Alkalisalze selbst nicht spalten, sondern daß sie lediglich emulgierend wirken. Die eigentliche Spaltwirkung werde durch die im Reaktiv immer vorhandene freie Schwefelsäure hervorgerufen.

Dazu ist zu sagen, daß der Zusatz einer starken Säure selbstverständlich die Spaltung beschleunigen muß; aus den Versuchen über den Einfluß von Salzzusätzen lassen sich keine bündigen Schlüsse ableiten. Bekanntlich spalten die Salze des Reaktivs nicht, auch nicht die wasserlöslichen. Aus diesem Grunde soll auch bei der Twitchell-Spaltung, falls möglich, Kondenswasser gebraucht werden, da die im gewöhnlichen Wasser gelösten Salze die Wirkung des Reaktivs beeinträchtigen oder auch unter Umständen ganz aufheben. Als eigentümlich sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch die Anwesenheit gewisser Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Schwefeldioxyd, die Wirkung der Naphthalinstearosulfonsäure einschränken. Diese auffallende Erscheinung ist bis heute noch nicht aufgeklärt.

Eine wesentliche Stütze für Twitchells Auffassung bringt

[1]) Ubbelohde u. Goldschmidt, Handb. d. Öle u. Fette III, S. 34.

[2]) Seifenfabrikant **1918**, S. 425, 449, 475. Vgl. auch Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse d. Öle u. Fette I, S. 48.

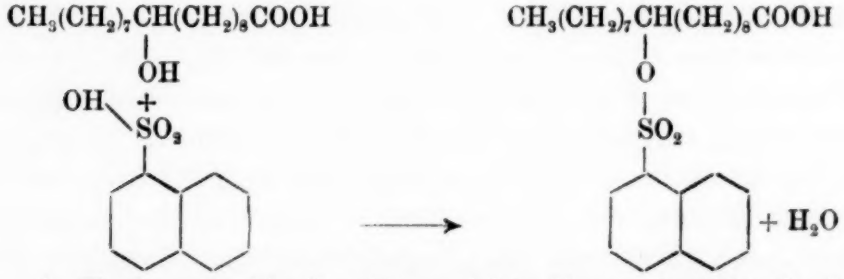
[3]) Handb. d. Öle u. Fette I, S. 681.

[4]) Ztschr. angew. Chem. **25**, 1326 (1912).

[5]) Ztschr. d. deutschen Öl- u. Fettind. **1912**, S. 113.

J. P. Treub[1]) bei. Nach seiner Auffassung ist die Wirkung des Twitchell-Spalters durch die Vergrößerung der Berührungsoberfläche und durch die Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration an dieser Oberfläche zu erklären. Die von ihm abgeleitete Gleichung zeigt, daß der Spalter eine Mineralsäure von der Berührungsoberfläche verdrängt. Hieraus geht hervor, daß ein Zusatz von Mineralsäure die Verseifungsgeschwindigkeit nicht proportional der zugesetzten Säuremenge vergrößern kann. Diese Berechnung steht denn auch völlig im Einklang mit den Tatsachen. Nach Treub ist also, im Gegensatz zu Hoyer, nicht die freie Schwefelsäure, sondern die aromatische Sulfofettsäure das die Hydrolyse bewirkende Reagens.

Über die chemische Konstitution des Reaktivs, aus der bisweilen auch eine Begründung der Spaltwirkung abgeleitet wird, liefen die Ansichten bisher ebenso sehr auseinander wie über die spezifische Wirkung. H. Japhe[2]) bezeichnet das Reaktiv als eine Naphthalinoxystearinsulfosäure. Goldschmidt[3]) vertritt die Ansicht, daß das Reaktiv nicht die von Twitchell aufgestellte Formel[4]) $C_6H_4(HSO_3).C_{18}H_{35}O_2$ einer Verbindung, die einen am Kohlenstoffgerüst der Fettsäure haftenden aromatischen Kern enthält, besitze, sondern daß der Körper ein Oxystearinsäure–Naphthalinsulfonsäureester sei:




A. E. Sandelin[5]) widerspricht dieser Ansicht Goldschmidts mit der Begründung, daß ein derartiger Schwefel-

[1]) Seifensiederzeitung **1924**. S. 133.

[2]) Vortrag im Bezirksverein Leipzig des Vereins Deutscher Chemiker **1910**.

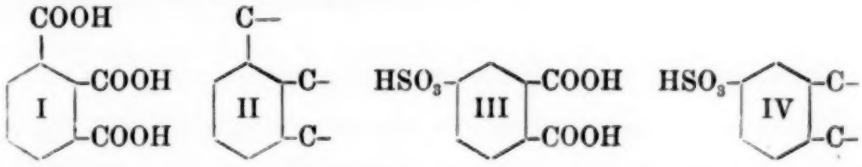
[3]) Seifensiederzeitung **39**, 845 (1912); Ref. Chem. Zentralbl. **1912**, II, 877.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 196 (1906); Ref. Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1376; D.R.P. 114491, vom 6. März 1898.

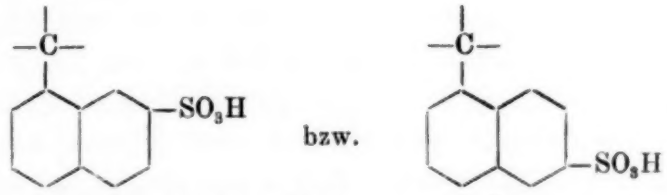
[5]) Annales Academiae scientiarum Fennigae Ser. A, Tom. XIX, No. 4 (1922).

säureester sich leicht spalten lassen müsse; diese Spaltung sei ihm jedoch nicht gelungen. Ferner ist das Reaktiv, wie auch schon Twitchell feststellte, zweibasisch. Sandelin findet durch seine Versuche die Ansicht Twitchells[1]) bestätigt, daß das Reaktiv „eine wohlausgesprochene chemische Verbindung, eine Verbindung des Schwefelsäureradikals mit der Fettsäure und dem aromatischen Körper" darstelle.

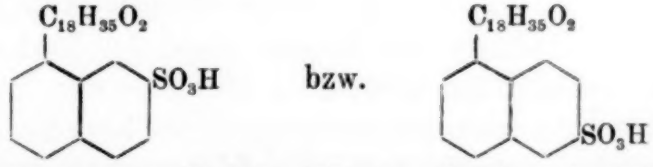
Weiterhin erhielt Sandelin beim oxydativen Abbau des Reaktivs mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Hemimellithsäure I, die im Reaktiv die Konfiguration II beweist, und eine Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure III, die auf die Atomgruppierung IV hinweist.




Fügt man die beiden Oxydationsprodukte in entsprechender Weise zusammen, so ergibt sich für den Naphthalinkomplex folgende Struktur:




Dies würde bei der Bindung mit Ölsäure zwanglos folgenden Körper ergeben:




Die verschiedenen und sich widersprechenden Ansichten über die Wirkung und die Konstitution des Reaktivs gaben die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit.

Ihr Ziel war vor allem, einen eindeutigen Konstitutionsbeweis für das Twitchell-Reaktiv zu erbringen. Mit der Feststellung der Konstitution war auch ein Einblick in die spezi-

[1]) D.R.P. 114491, vom 6. März 1898.

fische Wirksamkeit zu erhoffen. Das gesteckte Ziel sollte zunächst mit analytischen Methoden erreicht werden, wobei die Reindarstellung des Reaktivs erste Voraussetzung war. Da dieser Weg sich bald als ungangbar erwies, wurde stufenweise eine für die Konstitution des Reaktivs beweiskräftige Synthese in Angriff genommen und auch mit vollem Erfolg durchgeführt. Als Vorarbeit zu dieser Synthese waren Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufs bei der Herstellung des Spalters notwendig. So ergibt sich folgende Dreiteilung der Arbeit:

1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs,
2. Versuche über den Reaktionsmechanismus,
3. Synthetische Konstitutionsbestimmung des Twitchell-Reaktivs.

## 1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs

Hergestellt wurde das Reaktiv nach der Vorschrift von Twitchell unter Verwendung reinster Materialien von Kahlbaum. Äquivalente Mengen von Ölsäure und Naphthalin wurden zusammengeschmolzen; dann wurde die noch flüssige Mischung unter gutem Umrühren und Kühlen in konz. Schwefelsäure eingegossen und das ganze Gemisch über Nacht stehen gelassen. Bei der Reaktion entsteht, besonders bei höheren Temperaturen, reichlich Schwefeldioxyd infolge der Reduktionswirkung der organischen Substanz. Die überschüssige Mineralsäure wurde mit Wasser ausgewaschen. Das noch etwas Schwefelsäure enthaltende Produkt wurde ausgeäthert; aus rein wäßriger Lösung gelingt das Ausäthern infolge der großen Löslichkeit des Reaktivs in Wasser und infolge Emulsionsbildung nicht. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das Reaktiv, wenn auch noch verunreinigt, zurück.

Elaidinsäure oder Oxydationsprodukte konnten nicht gefunden werden. Auch der Schwefelsäureester der 9- oder 10-Oxystearinsäure ließ sich nicht isolieren. Ein weiterer Versuch, das Bariumsalz dieses Esters im Ätherauszug der Bariumsalze des Reaktionsgemisches zu fassen, war erfolglos. Es ist in Äther leicht löslich (Beilstein III, S. 366), während das Bariumsalz des Reaktivs, wie das der 9- oder 10-Oxystearinsäure (Beilstein III, S. 365) und das Bariumsulfat, in Äther unlöslich ist.

Im Reaktionsgemisch ist Ölsäure mit Hilfe der Jodzahlbestimmung nach Hübl nachweisbar. Der von Manca[1]) aufgestellte Nachweis für Ölsäure blieb allerdings negativ, insofern als sich keine Rotfärbung zeigte. Vermutlich hindert die tiefbraune Färbung des Reaktivs die Erkennbarkeit der Rotfärbung bzw. verdeckt sie die auftretende Farbe. Der Versuch, Ölsäure durch $N_2O_3$ in die Elaidinsäure überzuführen, gelang nicht.

Die Prüfung auf Oxysäuren ergab die Acetylzahl 19,3. Demnach ist bei der Reaktion auch Oxysäure (9- oder 10-Oxystearinsäure bzw. ihr Lacton) gebildet worden.

Von den beiden theoretisch möglichen Naphthalinsulfonsäuren kann bei der niedrigen Temperatur von 60°, die bei der Herstellung des Reaktivs innegehalten wird, nur die $\alpha$-Säure entstehen. Tatsächlich läßt sich auch freie $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure nachweisen (erwähnt sei schon hier, daß im Reaktiv selbst die Sulfogruppe in der $\beta$-Stellung des Naphthalinkerns haftet).

Naphthalin, soweit es nicht in Reaktion getreten war, konnte leicht durch Sublimation beim Erhitzen des rohen Reaktivs auf dem Wasserbade festgestellt werden. Eine Abscheidung von Naphthalin aus dem Reaktiv mittels Pikrinsäure gelang nicht. Die durch das Reaktiv in Lösung gehaltene und nicht auswaschbare Schwefelsäure wurde dadurch identifiziert, daß das Bariumsalz des Reaktivs im Unterschied von Bariumsulfat in Eisessig löslich ist. Demnach sind in dem Reaktionsgemisch folgende Körper, wenn auch in geringen Mengen, nachgewiesen: Ölsäure, Naphthalin, Schwefelsäure, Oxysäuren bzw. Lactone, $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure.

Mit Ausnahme der Schwefelsäure kommt diesen Beimengungen keine oder nur eine sehr geringe Spaltfähigkeit zu; einzig die $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure übt eine geringe verseifende Wirkung aus.

Die Verunreinigungen des Reaktivs wirken sich bei dessen Titration mit Natronlauge in der Weise aus, daß man stets um etwa 1% weniger Alkali gebraucht als sich für die Formel $C_{28}H_{41}O_5SNa$ berechnet. Etwas bessere Werte erhält man, wenn man das Reaktiv einer langwierigen Reinigung unterwirft, indem man es als Pb-Salz mit Bleiacetat ausfällt. Das

[1]) Chem. Zentralbl. 1908, II, 1702.

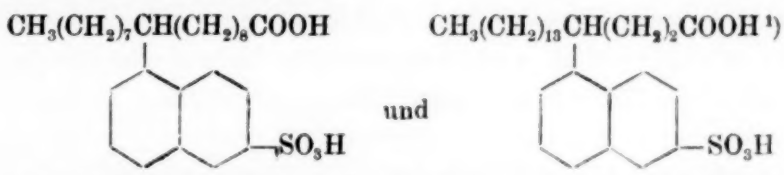
Bleisalz wird zunächst mit Alkohol, dann mit Äther extrahiert, wodurch $\alpha$-naphthalinsulfonsaures Blei, Bleioleat, Naphthalin und etwa vorhandenes freies Stearolacton entfernt werden. Nach diesen Extraktionen wird das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Reaktiv mit Äther aufgenommen. Die überschüssige Schwefelsäure, die das Reaktiv wieder hartnäckig begleitet, wird durch Zugabe von Anilin entfernt. Trotz dieser Reinigung zeigte eine Titration, daß die Verunreinigungen noch nicht restlos entfernt waren; die Nebenprodukte werden mit größter Hartnäckigkeit festgehalten. Diese starke Schutzwirkung dürfte auf kolloidale Eigenschaften und Adsorptionskräfte zurückzuführen sein.

Die Reindarstellung des wirksamen Fettspalters erweist sich somit, wenn er nach der Methode von Twitchell hergestellt wird, als äußerst schwierig, wenn nicht sogar unmöglich. Da es unmöglich erschien, mit dem zweifellos nicht chemisch reinen Körper einen eindeutigen Konstitutionsbeweis zu erbringen, versuchte ich, die sulfoaromatische Fettsäure auf einem neuen Weg synthetisch zu gewinnen, ausgehend von der Annahme, daß die von Sandelin aufgestellte Formel (vgl. o.) einer zweibasischen Stearonaphthalinsulfonsäure mit einer Carboxyl- und einer Sulfogruppe, erstere an der aliphatischen Seitenkette, letztere am aromatischen Kern haftend, als richtig anzusehen sei.

## 2. Über den Reaktionsverlauf

Theoretische Erwägungen ließen es möglich erscheinen, daß die Kondensation der Ölsäure mit Naphthalin über die Zwischenstufe einer Oxyfettsäure führt; man denke an die Herstellung des bekannten „Pfeilringspalters“ der Chemischen Werke Charlottenburg unter Verwendung von gehärteter Ricinusölsäure, wobei das Endprodukt dem mit ungesättigten Säuren entstehenden Twitchell-Reaktiv entspricht. Auch eine Veresterung der OH-Gruppe mit der Sulfogruppe, wie Goldschmidt sie annimmt, müßte bei Verwendung der Oxystearinsäure am leichtesten eintreten und nachweisbar sein. Ich habe jedoch für diese beiden Reaktionen keine Anhaltspunkte finden können. Ich verwandte $\iota$- und $\gamma$-Oxystearinsäure bzw. das Lacton der letzteren, die bekanntlich bei der Behandlung der Ölsäure

mit konz. Schwefelsäure entstehen. Wenn sich diese Oxysäuren mit der Naphthalinsulfonsäure unter Wasseraustritt vereinigten, so müßte unter anderem ein Gemisch folgender Naphthalinstearosulfonsäuren entstehen:




[1])

Die vielfach variierten Versuche, von den Oxyfettsäuren ausgehend zu einem fettspaltenden Körper zu gelangen, blieben jedoch erfolglos. Dieses Ergebnis steht scheinbar in Widerspruch mit der Tatsache, daß der „Pfeilringspalter" einen dem Twitchell-Reaktiv ebenbürtigen Katalysator darstellt (vgl. oben). Die Lösung dieses Widerspruchs bringt eine Untersuchung von H. Thoms und W. Deckert[2]). Sie erhielten bei der katalytischen Reduktion von Ricinusöl aus der Ricinusölsäure eine 12-Oxystearinsäure-1. Diese gab mit 60-prozent. Schwefelsäure die 11,12- und die 12,13-Isoölsäure. Dadurch wird die Bildung des Pfeilringspalters erklärlich, indem durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die hydrierte Ricinusölsäure ungesättigte Fettsäuren entstehen, die dann genau wie die Ölsäure bei Twitchell in Reaktion treten können. Weiterhin entstand die Frage, ob zur Bildung solcher Reaktive ausschließlich ungesättigte Fettsäuren befähigt sind, oder ob sich dazu auch gesättigte Säuren eignen. In der Patentschrift Twitchells steht nur: „Man mischt eine Fettsäure, beispielsweise Handelsölsäure, usw.", und in Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Fette und Öle, III. Bd., II. Aufl., 1. Abt. S. 44 heißt es: „Zur Darstellung des Reaktivs nimmt man eine Fettsäure, Olein oder Stearin des Handels".

Als Vertreter der gesättigten Fettsäuren wurden Buttersäure und Palmitinsäure gewählt. Wenn sie völlig frei von ungesättigten Säuren waren, zeigten ihre Reaktionsprodukte mit konz. Schwefelsäure und Naphthalin keine Spaltwirkung, ganz abgesehen davon, daß sie auch keine äußere Ähnlichkeit

[1]) Weder durch oxydativen Abbau, noch durch Analyse und Titration können diese beiden Isomeren unterschieden werden.

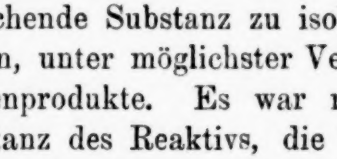
[2]) Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Nauheim 1920.

mit dem Twitchell-Reaktiv hatten. Wählt man ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren als Reaktionskomponente, so erhält man zwar einen Katalysator der Fettspaltung, aber nur entsprechend der Menge, in der ungesättigte Säuren in dem Gemisch vorhanden waren. Damit ist der Beweis erbracht, daß nur ungesättigte Säuren imstande sind, Reaktive im Twitchellschen Sinne zu bilden.

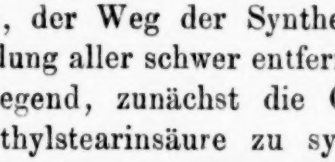
### 3. Neue Synthese des Twitchell-Reaktivs

Um über die Konstitution des Reaktivs Aufschluß zu erhalten, war angesichts der Schwierigkeiten, aus dem Reaktionsgemisch nach Twitchell eine einigermaßen als rein anzusprechende Substanz zu isolieren, der Weg der Synthese gegeben, unter möglichster Vermeidung aller schwer entfernbaren Nebenprodukte. Es war naheliegend, zunächst die Grundsubstanz des Reaktivs, die Naphthylstearinsäure zu synthetisieren, die dann sulfoniert werden konnte. Diese Säure ist bisher noch nicht dargestellt. Zwei in der Natur vorkommende Säuren stehen ihr in ihrem Aufbau recht nahe. Es sind dies die von Power[1]) und seinen Mitarbeitern entdeckte Chaulmugra- (I) und die Hydnocarpus- (II)[2]) oder Gynocardussäure, von denen die erstere besonders für die Bekämpfung der Lepra bekannt geworden ist:

I $C_{18}H_{32}O_2$



II $C_{16}H_{28}O_2$



Beide Säuren kommen im Chaulmugraöl vor und haben dieselbe empirische Formel wie die Säuren der Leinölreihe, unterscheiden sich aber von allen bekannten Fettsäuren durch ihren, aus C-Atomen aufgebauten Fünferring.

Für die Darstellung der Naphthylstearinsäure kamen verschiedene Wege in Betracht.

---

[1]) F. B. Power u. F. H. Gornall, Journ. chem. Soc. Transact. 85, I, 838, 851 (1904); M. Barrorocliff u. F. B. Power, ebenda **91**, I, 557 (1907).

[2]) Noller u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1080 (1926).

Der folgende Weg wurde gewählt, weil er sich am ehesten den üblichen Bedingungen bei der Darstellung des Reaktivs anschließt: Anlagerung von Naphthalin an die Doppelbindung der Ölsäure durch ein Kondensationsmittel, unter Ausschluß von Schwefelsäure, um jede Sulfonierung auszuschalten. Ein Anhalt für die zu erwartende Reaktion findet sich in der Abhandlung von Eijkman[1]), der Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel bei der Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an ungesättigte Säuren angewendet hat. Es ist danach gleichgültig, in welcher Stellung die Doppelbindung zur Carboxylgruppe steht. So erhält man z. B. aus Crotonsäure und Benzol die $\beta$-Phenylbuttersäure, $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2COOH$, und aus Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5.CH=CHCH_2COOH$, die $\gamma,\gamma'$-Diphenylbuttersäure, $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.COOH$. Auf gleiche Weise reagieren Allylessigsäure, Zimtsäure, Tiglinsäure, $\beta,\gamma$-Hydrosorbinsäure u. a.

Nach Marcusson[2]) lagern sich Benzol und seine Homologen sowie Naphthalin, Anthracen, Phenole usw. an ungesättigte Säuren an, jedoch nur dann, wenn die Doppelbindung sich nicht in $\alpha,\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Dabei sollen sich die Transformen vollständiger umsetzen. So entsteht aus Ölsäure (besser Elaidinsäure) und Benzol die Phenylstearinsäure. Die Polymerisation der fetten Öle (Holzöl, Rüböl, Robbentran) durch Einblasen von Luft veranlaßte Marcusson zu der Frage, ob die Polymerisation außer durch Sauerstoff auch unter dem Einfluß von anderen chemischen Agentien erfolgt, z. B. durch die Einwirkung wasserfreier Metallchloride ($Al_2Cl_6$, $FeCl_3$). Bei Leinöl und Robbentran erhielt er schlechte Ergebnisse. Bei der Behandlung von reiner Ölsäure und Benzol mit Aluminiumchlorid tritt jedoch nicht Polymerisation ein, sondern eine Anlagerung von Benzol an die Doppelbindung zu einer 9- oder 10-Phenylstearinsäure.

Nun wirkt aber $Al_2Cl_6$ nicht nur kondensierend, sondern auch polymerisierend, besonders wenn als Lösungsmittel Chloroform oder Schwefelkohlenstoff angewandt werden. Als Beispiel führt Marcusson chinesisches Holzöl an, bei dem,

[1]) Chem. Zentralbl. **1907**, II, 2045; **1908**, II, 1190.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. **33**, 234 (1920).

selbst in Benzollösung, die Eläostearinsäure mehr zur Polymerisation als zur Kondensation mit Benzol neigt.

Es war somit die Möglichkeit gegeben, daß sich unter ähnlichen Bedingungen Ölsäure und Naphthalin zu einer Naphthylstearinsäure vereinigten, und daß damit die Muttersubstanz des Reaktivs gewonnen werden konnte. Vorversuche ergaben, daß sich bei der Kondensation nicht die freien Arylfettsäuren, sondern deren Aluminiumsalze bilden; ich nahm deshalb zur Kondensation $1^1/_3$ g-Mol. $Al_2Cl_6$. Reicht nämlich die Menge des Aluminiumchlorids nicht aus, so verläuft die Kondensation nicht vollständig. Eine rein katalytische Wirkung des $Al_2Cl_6$ habe ich bei den untersuchten Verbindungen nicht beobachten können. Zur vollständigen Umsetzung war stets mindestens 1 Mol. $Al_2Cl_6$ erforderlich.

Die Reaktion wird unter den für die Friedel-Craftssche Synthese üblichen Bedingungen durchgeführt und liefert das Aluminiumsalz der Naphthylstearinsäure als ein gelbes, nach plastischem Schwefel aussehendes Produkt, das in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton unlöslich ist. Es wird durch Extraktion mit Alkohol weitgehend vom Naphthalin befreit und dann auf die freie Säure verarbeitet. Diese ist ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges, äußerst klebriges Öl von brauner Farbe mit grüner Fluorescenz. Heiß ist sie etwas leichter beweglich. Sie besitzt kein Schaumvermögen, emulgiert nicht und hat keine fettspaltende Wirkung. In Äther, Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser; die Alkalisalze schäumen.

Auf Grund der ermittelten Kennzahlen (Alkaliverbrauch, Jodzahl) war die erhaltene Naphthylstearinsäure noch nicht als chemisch rein anzusprechen.

Ein reineres Produkt erhält man, wenn man das wie oben vorgereinigte Aluminiumsalz der Naphthylstearinsäure mehrmals längere Zeit mit Benzol extrahiert.

Nach den Kennzahlen ist die so gewonnene Säure als rein anzusprechen. Die Elementaranalyse dieses Produkts liefert in der Tat Werte, die mit den für die Formel der Naphthylstearinsäure, $C_{28}H_{24}O_2$, berechneten gut übereinstimmen. Ferner liefert der oxydative Abbau unter anderem Hemimel-

lithsäure. Das ist eine Bestätigung der angenommenen Formel, da Hemimellithsäure nur entstehen kann, wenn der Naphthalinkern die Ölsäure als $\alpha$-Seitenkette trägt.

Die Naphthylstearinsäure ließ sich nicht krystallisieren, vielleicht infolge noch vorhandener Verunreinigungen. Ich versuchte deshalb, den Körper in Verbindungen überzuführen, die erfahrungsgemäß eine leichtere Krystallisation erwarten ließen, und zwar zunächst in das Amid, da die Amide fast aller Fettsäuren gut krystallisierbare Stoffe darstellen, auch wenn die Säuren selbst flüssig sind. Die Amidierung ließ sich jedoch nicht durchführen, weder durch Erhitzen der Säure mit konz. Ammoniak im Druckrohr noch auf dem Umweg über das Chlorid der Naphthylstearinsäure, das durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure leicht zu gewinnen ist, jedoch auch im Vakuum von 12 mm nicht destilliert werden kann, da vollständige Zersetzung eintritt.

Ich versuchte noch, das Chlorid durch katalytische Hydrierung in den entsprechenden Aldehyd überzuführen, um dann über ein Phenylhydrazon bzw. Semicarbazon ein krystallisiertes Derivat zu erhalten. Dazu wurde die von Willstätter und Sonnenfeld beschriebene Apparatur[1]) benutzt. Als Katalysator verwandte ich Palladiumschwamm der Firma Kahlbaum. Der Versuch gelang trotz öfterer Wiederholung nicht. Eine Neutralisation der frei werdenden Salzsäure mit $CaCO_3$ erschien mir untunlich, da sich dann Kalksalze der Naphthylstearinsäure bilden, die sich später aus dem Reaktionsgemisch nicht mehr restlos entfernen lassen. Eine Hydrierung mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung verlief ebenfalls ergebnislos.

Dargestellt wurde jedoch mit Hilfe von Dimethylsulfat der Methylester. Im Versuchsteil sind außerdem die Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Blei- und Kupfersalze der Naphthylstearinsäure beschrieben.

Die Naphthylstearinsäure konnte ihrer Konstitution nach die Muttersubstanz des Twitchellschen Reaktivs sein und sollte durch Sulfonieren in dieses übergehen.

---

[1]) Ber. 46, 2956 (1913).

Die Sulfonierung geschieht durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse wurde immer so verfahren, daß das nach Zusatz von Wasser sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen wurde. In dem öligen Ätherrückstand liegt das Sulfonierungsprodukt vor. Es wird bestimmt durch Titration mit Lauge und ist gekennzeichnet durch seine Spaltwirkung für Fette. Bei der alkalimetrischen Bestimmung erlaubt die Verwendung von Methylorange als Indikator die isolierte Titration der Sulfogruppe, während nachfolgend aus dem Umschlag gegen Phenolphthalein die Acidität der Carboxylgruppe zu ersehen ist.

Sulfoniert man bei Zimmertemperatur, so besitzt das Produkt zwar schon eine starke Spaltwirkung; doch zeigte die Titration, daß die Sulfonierung unvollständig war. In einem zweiten Versuch wurde die Sulfonierung bei 150—160° vorgenommen, weil sich unter diesen Bedingungen aus Naphthalin die $\beta$-Naphthalinsulfonsäure leicht bildet. Es trat jedoch starke $SO_2$-Entwicklung auf, während sich die Substanz zum größten Teil zersetzte. Diese Temperatur ist also zu hoch.

Läßt man jedoch die konz. Schwefelsäure bei 70° 2 Stunden auf die Naphthylstearinsäure einwirken, so erhält man eine Sulfonsäure, die nur noch wenig Ausgangsmaterial enthält. In ihren Eigenschaften stimmt sie in jeder Hinsicht mit der nach Twitchell hergestellten Verbindung überein. Sie ist ein zähes Öl von grünlichbrauner Farbe, das sich in Wasser nach kräftigem Rühren klar löst. Die Lösung zeigt eine grünliche Fluorescenz und schäumt stark. Der Schaum bleibt lange Zeit bestehen. Der Geruch ist reaktivähnlich, wenn auch etwas schwächer.

Um das Produkt analysenrein zu erhalten, sind die geringen Reste nicht umgesetzter Naphthylstearinsäure zu entfernen. Eine gute Reinigung läßt sich, auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze beider Säuren in Äther, durchführen. Das Bleisalz der sulfonierten Säure ist in Äther unlöslich, das der nicht-sulfonierten ist löslich. Da beide Salze eine harzartige Beschaffenheit haben, so muß die Extraktion längere Zeit ausgedehnt werden, um eine Trennung beider Salze zu erzielen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Extraktion mit Äther auszuführen, nachdem das Reaktions-

produkt mit gut vorgereinigtem Sägemehl oder Sand vermischt ist. Das so gereinigte Produkt gibt bei der Titration und bei der Elementaranalyse mit der Theorie gut übereinstimmende Werte.

Demnach müßte der oxydative Abbau mit alkalischer Permanganatlösung dieselben Körper ergeben, wie sie Sandelin[1]) bei der Oxydation des Reaktivs erhalten hat. In der Tat erhält man dieselben Abbauprodukte: Hemimellithsäure und Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure. Dieses Ergebnis beweist, in Übereinstimmung mit allen übrigen vorher angeführten typischen Merkmalen, daß die beiden, nach ganz verschiedenen Methoden dargestellten Körper identisch sind. Zwischenprodukte des oxydativen Abbaus konnten nicht identifiziert werden. Es fand sich vielmehr bei Anwendung unzureichender Mengen Permanganat unangegriffenes Reaktiv neben den beiden Oxydationsprodukten des Naphthalinkerns vor. Einen Beweis für die $\beta$-Stellung der Sulfogruppe erblicke ich in der von mir ohne Erfolg versuchten Reduktion des Reaktivs mit Natriumamalgam. $\alpha$-Naphthalinsulfonsäuren spalten bei dieser Behandlung die Sulfogruppe ab und nehmen statt dessen Wasserstoff auf. Die $\beta$-Säuren werden nicht oder nur sehr schwer angegriffen[2]). Durch den Austausch der Sulfogruppe gegen Wasserstoff hätte wieder Naphthylstearinsäure entstehen müssen. Das ist jedoch nicht der Fall.

Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen die Konstitution des Twitchell-Reaktivs als einer zweibasischen Säure, in der die Fettsäure als Seitenkette in der $\alpha$-Stellung (1) am Naphthalinkern haftet, während die Sulfogruppe in $\beta$-Stellung, und zwar am Kohlenstoffatom 6 oder 7 steht. Durch den Aufbau aus der Naphthylstearinsäure, deren Konstitution eindeutig feststeht, ist das von Sandelin bei dem Originalreaktiv nach Twitchell gefundene Ergebnis bestätigt. Die Eigenschaften der nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten Säure entsprechen hinsichtlich Schaumkraft, Emulgier- und Spaltvermögen dem nach Twitchell hergestellten Reaktiv; analoges gilt für ihre Salze. Das Verfahren bietet gegenüber dem bisher

[1]) Annales Academiae Scientiarum Fennigae, Ser. A, Tom. XIX, No. 4.

[2]) Friedländer u. Lucht, Ber. 26, 3030 (1893).

üblichen insofern einen Vorteil, als die wirksame Substanz sich leichter in reiner Form gewinnen läßt.

## Experimenteller Teil

### 1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs

#### I. Nachweis der Verunreinigungen

a) Ölsäure mit Hilfe der Jodzahlbestimmung nach Hübl:

Einwaage 0,2017 g; angewandte Jodlösung 25 ccm, entsprechend 37,26 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung vom Titer 0,095

Zurücktitriert . . . . . 35,37 ccm „ „ „ „ „

Verbrauchtes Jod entspricht 1,89 ccm „ „ „ „ „

1 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0,01197 g Jod

1,89 ccm „ = 0,02262 g „

Daraus errechnet sich die Jodzahl 11,22 (Ölsäure etwa 85).

Der Versuch, die noch vorhandene Ölsäure durch Einleiten von $N_2O_3$ in die wäßrige Lösung des Reaktivs in ihre Transform, die Elaidinsäure, umzuwandeln, schlug fehl. Ein aus Elaidinsäure und Naphthalin hergestelltes Reaktiv zeigte eine etwas festere Konsistenz als das mit Ölsäure bereitete und besaß die Jodzahl 10,08.

Einwaage 0,2102 g; angewandte Jodlösung 25 ccm, entsprechend 37,10 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung vom Titer 0,095

Zurücktitriert . . . . . 35,33 ccm „ „ „ „ „

Verbrauchtes Jod entspricht 1,77 ccm „ „ „ „ „

1 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0,01197 g Jod

Daraus berechnet sich die Jodzahl 10,08.

b) Prüfung auf Oxysäuren. Die übliche Methode zur Bestimmung der Acetylzahl nach Lewkowitsch ist nicht durchführbar, da das Reaktiv einmal sehr wasserlöslich ist, andererseits aber auch ein großes Lösungs- und Emulsionsvermögen für Fettsäuren besitzt.

Versuchszahlen: Angewandte Menge Reaktiv 10,2410 g; Essigsäureanhydrid 5 g. Nach der Acetylierung und dem Wegkochen der überschüssigen Essigsäure wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit 109,56 ccm einer 0,488-normalen Kalilauge neutralisiert und alsdann mit überschüssiger Kalilauge verseift. Nach Zugabe der dem Gesamtalkali entsprechenden Menge einer 0,5113-normalen Schwefelsäure wurde wiederum neutralisiert, wozu diesmal 113,08 ccm der 0,488-normalen Kali-

lauge erforderlich waren. Dem Mehr von 3,52 ccm 0,488-normaler Kalilauge entspricht die Acetylzahl 19,286.

c) $\alpha$-Naphthalinsulfonsäuren. Die kochende wäßrige Lösung des Reaktivs wurde mit einer zur Neutralisation eben ausreichenden Menge (Indicator Methylorange) von fein gepulvertem Calciumcarbonat versetzt. Diese heiße Lösung wird filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt. Der Rückstand besteht in der Hauptsache aus unlöslichem „reaktivsaurem" Calcium. Die aus dem eingeengten Filtrat krystallisierenden Blättchen sind $\alpha$-naphthalinsulfonsaures Calcium mit 2 Mol. Krystallwasser. Ausbeute aus 10 g Reaktiv etwa 0,1 g. Andere Naphthalinsulfonsäuren ließen sich nicht nachweisen.

d) Schwefelsäure. Das „reaktivsaure" Barium ist in Eisessig löslich. Der verbleibende unlösliche Rückstand ist Bariumsulfat. Aus 5,4320 g Reaktiv wurden 0,1631 g Bariumsulfat erhalten.

## II. Spaltwirkung der $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure

Ein Spaltversuch mit gut vorgereinigtem Leinöl (Vorschrift der Firma Sudfeldt & Co. in Halle) ergab bei einem Zusatz von 2% $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure innerhalb 8 Stunden einen Zuwachs von 2% freier Fettsäure. Sandelin[1]) erhielt bei gereinigtem Baumwollsamenöl mit 1% obiger Säure während 5 Stunden eine Zunahme des Säuregrades von 0,5%, während E. Hoyer[2]) mit 2% in 13 Stunden eine absolute Spaltung von 3—4% erreichte.

## III. Kennzahlen des Rohreaktivs

Als Beispiele nur einige Daten: Neutrales Natriumsalz des Reaktivs, $C_{28}H_{40}OSNa_2$. Das Reaktiv wird in Äther gelöst und mit alkoholischer Natronlauge bis zur Neutralisation versetzt (Phenolphthalein als Indicator). Das Dinatriumsalz ist in Äther unlöslich und scheidet sich aus; nach dem Absaugen wurde es bei 105° getrocknet. Für 0,6217 g Reaktiv waren zur Neutralisation 0,0907 g NaOH notwendig. Die Theorie verlangt 0,1014 g NaOH.

[1]) Annales Academiae Scientiarum Fennigae Soc. Tom. XIX, No. 4.
[2]) Ztschr. d. deutschen Öl- u. Fettind. 1921, Nr. 8.

Ein zweiter Versuch mit demselben Reaktionsprodukt ergab für 0,8433 g Reaktiv 0,1301 g NaOH (Theorie 0,1376 g). Bei einer anderen Probe erforderten 2,3695 g Reaktiv 0,3717 g NaOH statt theoretisch 0,3865 g NaOH. Nach Sandelin entsteht bei der Natriumsalzbildung saures und neutrales Salz. Nur das saure Salz ist in Äther löslich.

Auch die von Sandelin durchgeführten Analysen verschiedener Salze seines Reaktivs weisen erhebliche Abweichungen von den theoretischen Werten auf.

## IV. Entfernung der Verunreinigungen des Rohreaktivs

Das Reaktiv hält Wasser und Säure wie auch andere Beimengungen aufs innigste fest. Zur Reinigung wurde das rohe Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, aufgekocht und dann eine heiße Lösung von Bleiacetat im Überschuß zugefügt. Hierbei fällt das „reaktiv-saure" Blei aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gut gewaschen. Dann wurde getrocknet, pulverisiert, mit Sand gemischt und das Gemenge im Soxhlet-Apparat 2 Stunden mit Alkohol extrahiert. Das in Alkohol lösliche $\alpha$-naphthalinsulfonsaure Blei ist nach der Extraktion entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in gleicher Weise 4 Stunden mit Äther ausgezogen. Hierdurch wird das gebildete Bleioleat entfernt. Jodzahl nach der Behandlung: 3,126; nach nochmaliger Extraktion mit Äther: 1,954. Nach der 4. Extraktion ergab sich die Jodzahl 1,516.

Nach diesen Extraktionen wurde das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Reaktiv mit Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurde die Schwefelsäure vorsichtig mittels äquivalenter Mengen Anilin entfernt.

Der Verdampfungsrückstand der so erhaltenen ätherischen Reaktivlösung wurde im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so von Oxysäuren oder Oxydationsprodukten befreite Reaktiv wurde mit Lauge titriert; die Ergebnisse stimmten mit der Theorie etwas besser überein als die des Rohreaktivs: für 0,7268 g Reaktiv waren 0,1142 g n-NaOH bis zur Neutralisation notwendig (Theorie: 0,1186 g). Ein anderer Versuch ergab für 0,4704 g Reaktiv: 0,0736 g NaOH (Theorie: 0,0767 g).

## 2. Über den Reaktionsmechanismus

### I. Versuche zur Darstellung von Fettspaltern mit gesättigten Säuren

a) Buttersäure. Es wurde konz. Schwefelsäure zu einem äquimolekularen Gemisch von Buttersäure und Naphthalin zugegeben. Es zeigte sich dabei keine Kondensation der organischen Komponenten.

b) Palmitinsäure aus Ölsäure. Zur Verwendung kam eine Palmitinsäure, die aus Ölsäure durch Schmelzen mit Alkali hergestellt war und nach Farnsteiner[1]) wiederholt gereinigt wurde; Jodzahl 8,605.

Diese Palmitinsäure wurde unter den üblichen Bedingungen mit Naphthalin und Schwefelsäure bei 70° in Reaktion gebracht. Die Lösung färbte sich schwach braun; Schwefeldioxyd trat nur ganz schwach auf. Beim Stehen über Nacht krystallisierte ein Teil aus; auf Zugabe von Wasser scheidet sich der Rest als feste Masse über der etwas trüben wäßrigen Schicht ab. Ein Teil dieser abgeschiedenen Substanz wurde zu einem Spaltversuch benutzt, ein anderer auf Zusammensetzung untersucht.

Spaltversuch: Vorgereinigtes Leinöl mit 11,04% freier Fettsäure wurde unter Zugabe von 3% der obigen Masse 12 Stunden gekocht. Es zeigte sich ein Zuwachs von nur 3,4% an freier Fettsäure; ein erheblicher Spalteffekt wurde also nicht erzielt.

Trennung der bei der Kondensation entstandenen Produkte: Der abgeschiedene feste Kuchen wurde geschmolzen, im Scheidetrichter von dem sich dabei noch absetzenden Wasser getrennt und danach im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Dabei gehen Palmitinsäure und Naphthalin in Lösung, die nach erfolgter Trennung als solche nachgewiesen wurden. Als Rückstand der Schwefelkohlenstoffextraktion hinterblieb nur α-Naphthalinsulfonsäure vom Schmp. 85°. Ein dem Reaktiv ähnliches Produkt konnte nicht isoliert werden.

c) Palmitinsäure „Kahlbaum". Bei Anwendung von reiner Palmitinsäure „Kahlbaum", Jodzahl 0, war der Verlauf

[1]) Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 390.

der Reaktion analog wie bei b). Das Reaktionsgemisch bestand aus Naphthalin (wenig), $\alpha$-Naphthalinsulfonsäure und Palmitinsäure. Ein Spaltversuch ergab bei 8-stündigem Kochen eine Zunahme an freier Fettsäure von nur 2,11%.

d) Palmitinsäure + rauchende Schwefelsäure. Bei einem weiteren Versuch wurden unter sonst gleichen Bedingungen Palmitinsäure „Kahlbaum", rauchende Schwefelsäure (Anhydridgehalt 5%) und Naphthalin in Reaktion gebracht. Das Ergebnis war das gleiche wie bei c). Der 8-stündige Spaltversuch ergab eine Zunahme an freier Fettsäure von 2,78%.

e) Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Versuche mit einem Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren führten zu einem Produkt mit positivem Spaltergebnis. Als Material für diese Versuche diente technische Destillatfettsäure, und zwar destillierte Palmkernölfettsäure und destillierte Waltranfettsäure. Das Reaktionsprodukt aus den beiden Säuren und Naphthalin hatte butterartige Konsistenz und den typischen süßlichen Reaktivgeruch. Von beiden Reaktiven wurden je 3% angewandt und mit Leinöl 12 Stunden gekocht. Das Ergebnis war eine Zunahme an freier Fettsäure von 59,6% bzw. 68,0%. Zweifellos führten bei diesen Spaltern die in der Destillatfettsäure vorhandenen ungesättigten Säuren die Bildung des Reaktivs und infolgedessen die Spaltwirkung herbei.

## II. Versuche zur Darstellung von Fettspaltern mit Oxysäuren

iso-9- (oder -10-) Oxystearinsäure wurde hergestellt[1]) durch Behandeln von Ölsäure mit konz. Schwefelsäure. Es entsteht zum Teil der Schwefelsäureester der iso-Oxystearinsäure:

$$CH_3(CH_2)_7.\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}(CH_2)_8COOH$$

Dieser wird, nach dem Versetzen der Ölsäure–Schwefelsäuremischung mit Wasser, durch alkoholische Kalilauge verseift. Die resultierende iso-Oxystearinsäure hatte nach öfterem Um-

[1]) Sai, dies. Journ. **35**, 372 (1878); Shukow u. Schestakow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 7 (1878); Ref. Chem. Zentralbl. 1903, I, 825.

krystallisieren aus Äther, in dem sie sich nicht leicht löst, den Schmp. 84°.

a) Oxystearinsäure + Naphthalin + konz. Schwefelsäure. Äquimolekulare Mengen iso-Oxystearinsäure und Naphthalin wurden mit konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) bei 70° behandelt. Das Gemisch färbt sich braun, und ein schwacher Schwefeldioxydgeruch tritt auf. Nach dem Stehen über Nacht wurde Wasser zugegeben, worauf zwei Schichten sich bilden. Die obere, ein braunes Öl, das nach dem Erkalten fest wurde, wurde zu einem Spaltversuch mit vorgereinigtem Leinöl benutzt, das 12,4% freie Fettsäure enthielt. Angewandt wurden 3% obiger Masse, und es wurde 8 Stunden gekocht. Es bildete sich anfangs eine Emulsion, die aber bald verschwand. Das Leinöl enthielt nach dem Spaltversuch 14,73% freie Fettsäure. Der Zuwachs betrug demgemäß nur 2,33% freie Fettsäure. Dieses negative Ergebnis spricht schon gegen die Bildung des Reaktivs aus der Oxyfettsäure.

b) Oxystearinsäure + 4-prozent. Oleum. Der Versuch wurde hauptsächlich im Hinblick auf den Pfeilringspalter vorgenommen. 4-prozent. rauchende Schwefelsäure wurde unter Kühlung so eingetragen, daß die Temperatur nicht über 20° C stieg. Das Reaktionsprodukt ist fast dasselbe wie bei a) und, im Gegensatz zum Reaktiv, in Äther nur zum geringen Teil löslich, während das Produkt aus Versuch a) sich darin glatt löst. Das Spaltergebnis war eine Zunahme von 13,1% freier Fettsäure. Es scheint sich also hier etwas wirksame Substanz gebildet zu haben.

c) Oxystearinsäure + 20-prozent. Oleum. Es erfolgte eine heftige Erwärmung und lebhaftes Aufschäumen, sobald die Säure dem bei 85° geschmolzenen Oxyfettsäure–Naphthalingemisch zugeführt wurde. Das Reaktionsprodukt löste sich ganz in Wasser und schäumte stark. Äther und Chloroform nehmen aus der wäßrigen Lösung nichts auf. Auf Zugabe von Kochsalz schied sich an den Glaswandungen eine schwarze Schmiere ab, die in Wasser sehr leicht, in Äther, auch nach Zusatz von Schwefelsäure, nicht löslich war. Mit dieser Masse wurde ein Spaltversuch angesetzt. Das Ergebnis nach 8-stündigem Kochen war jedoch eine Zunahme von nur 1,76% an freier Fettsäure.

d) γ-Stearolacton + 5-prozent. Oleum. γ-Stearolacton[1]) und Naphthalin wurden mit rauchender Schwefelsäure (5% freies Anhydrid) behandelt: Braunfärbung und Geruch nach Schwefeldioxyd. Der Spaltversuch mit dem Reaktionsprodukt ergab eine Zunahme von 9,13% an freier Fettsäure.

### III. Sulfonoxystearinsäure

Um die Annahme[2]), daß sich bei der Reaktion mit konz. Schwefelsäure der saure Schwefelsäureester der Oxystearinsäure bilde, zu prüfen, wurde diese auf folgendem Wege dargestellt: Äquimolekulare Mengen Ölsäure und konz. Schwefelsäure werden unter Kühlung gemischt. Das entstehende braune Produkt wird mit gesättigter kalter Natriumbisulfatlösung von überschüssiger Schwefelsäure befreit, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Durch Bestimmung der Jodzahl wird der Gehalt an unveränderter Ölsäure festgestellt. Dann gibt man soviel Natronlauge zu, daß der saure Ester, nicht aber die freie Ölsäure, neutralisiert wird. Letztere wird mit Äther ausgeschüttelt. Aus der verbleibenden wäßrigen Lösung wird das Na-Salz des Esters ausgesalzen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der saure Ester mit Äther extrahiert. Er ist in verdünnten Säuren unlöslich, geht aber leicht in den ätherischen Auszug. Der Versuch zur Bildung von Reaktiv mit diesem Ester schlug fehl. Die Zunahme an freier Fettsäure betrug nur 4,24%.

## 3. Synthese des Twitchell-Reaktivs

### I. Darstellung der 9- oder 10-Naphthylstearinsäure

Bei Ausführung des Versuchs wurde Oleinsäure I der Firma Kahlbaum verwandt; Jodzahl 96.

Angewandt 30 g Ölsäure, 20 g Naphthalin (theor. 13,6 g). Beide Stoffe werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln im Verlauf von 2 Stunden mit 20 g Aluminiumchlorid ($1^1/_3$ Mol = 18,3 g) in kleinen Portionen versetzt. Die anfangs träge verlaufende

---

[1]) Shukow, Chem. Zentralbl. 1904, I, 1307; Schestakow, Chem. Zentralbl. 1908, II, 144.

[2]) Ssabanejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 18, 90 (1885); Ber. 19, 239 (1886) Ref.

Chlorwasserstoffentwicklung steigert sich durch die bei der Reaktion eintretende Erwärmung des Gemisches so weit, daß eine Wärmezufuhr von außen zur Durchführung der vollständigen Kondensation nicht erforderlich ist. Eine zu starke Erwärmung muß vermieden werden, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte möglichst zu verhindern. Das Metallchlorid löst sich auf und die Lösung färbt sich braun. Gegen Ende des $Al_2Cl_6$-Zusatzes verdickt sich die ganze Masse zu einer Gallerte, die auch auf weiteren Zusatz von Schwefelkohlenstoff sich nicht mehr löst. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch 1 Stunde bei 60° unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, wobei erhebliche Mengen von Salzsäuregas entweichen. Nach 1 Stunde war der gesamte Halogenwasserstoff entfernt. Zum Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs und überschüssigen Naphthalins wurde in das Reaktionsgemisch unmittelbar Wasserdampf eingeleitet. Es hinterbleibt ein gelbes, wie plastischer Schwefel aussehendes Produkt, das Aluminiumsalz der 9- oder 10-Naphthylstearinsäure, das in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton unlöslich ist. Das Salz wurde fein zerrieben und zur Entfernung von noch vorhandenem freien Naphthalin mit Alkohol gut ausgewaschen; es wurde dann unter Erwärmen und häufigem Schütteln mit Salzsäure zersetzt und die frei werdende Arylfettsäure mit Äther aufgenommen, wobei diese Lösung eine dunkelbraune Farbe mit grüner Fluorescenz annimmt. Nach dem Auswaschen der Salzsäure wurde der Äther verdampft und als Rückstand die freie 9- oder 10-Naphthylstearinsäure gewonnen. Diese ist aber trotz der vorausgegangenen Reinigung noch immer mit Resten von Naphthalin vermischt; sie wurde daher in das Natriumsalz übergeführt, in Wasser gelöst und dann mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, bis sich in den Auszügen kein Naphthalin mehr nachweisen ließ. Darauf wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt.

Kennzahlen des Produktes. Zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) wurden auf 2,0673 g Naphthylstearinsäure (Mol.-Gew. 410,48) 12,1 ccm einer 0,4 normalen Kalilauge = 0,2715 g verbraucht (Theorie 0,2826 g). Bei unveränderter Ölsäure würden theoretisch 0,4109 g derselben KOH gebraucht. Daraus ergibt sich für die Substanz eine Säurezahl von 131,37. Die theoretische Säurezahl für Naphthyl-

stearinsäure ist 136,7, für Ölsäure (Mol.-Gew. 282,3): 198,7; die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 10,53.

Beim Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Benzin (Siedepunkt 70—90° C) als Lösungsmittel erhielt ich in analoger Weise eine Naphthylstearinsäure mit der Jodzahl 11,06.

Bei einem Versuch über die Spaltwirkung der Naphthylstearinsäure wurde ein Zuwachs an freier Fettsäure von nur 1,13% erzielt.

Reinigung der Naphthylstearinsäure. Das vorgereinigte Aluminiumsalz der Säure wurde längere Zeit mit siedendem Benzol im Soxhlet-Apparat extrahiert; Aluminiumoleat ist in heißem Benzol, wenn auch schwer, löslich. Nach dieser Reinigung wurde die Säure in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und auf den Gehalt an Ölsäure geprüft: Jodzahl = 1,308; vor der Reinigung 10,53.

Das Produkt wurde noch zweimal der gleichen Reinigung unterworfen, wobei die Jodzahl auf 1,005 und zum Schluß auf 0,955 zurückging.

Die Ermittlung der Säurezahl ergab: 134,82 (Theorie 136,7).

Elementaranalyse des gereinigten Produktes:

0,1284 g Subst.: 0,3860 g $CO_2$, 0,1102 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{42}O_2$ (Mol.-Gew. 410,48) | Ber. | C 81,89 | H 10,32 |
| | Gef. | „ 82,01 | „ 10,39 |

## II. Derivate der Naphthylstearinsäure

Versuche zur Darstellung des Amids. Die Amidbildung konnte mit der freien Naphthylstearinsäure durch Erhitzen mit konz. Ammoniak im Druckrohr nicht erzielt werden. Der Versuch ergab kein krystallisierbares Produkt, und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verlief negativ. Das gleiche negative Ergebnis lieferte ein Versuch mit dem Methylester der Säure.

Die Überführung in das Amid wurde dann noch auf dem Umweg über das Chlorid versucht. Von den möglichen Darstellungsweisen des Naphthylstearinsäurechlorids, nämlich aus der freien Säure mit Phosphortri- oder -pentachlorid oder Thionylchlorid oder aus dem Natriumsalz mit Phosphoroxychlorid, erwies sich nur die folgende als brauchbar:

Die gut getrocknete freie Arylfettsäure wurde mit einem Überschuß von Phosphortrichlorid versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit schied sich am Boden des Kolbens phosphorige Säure ab. Nach dem Erkalten wurde filtriert und die erhaltene braune Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad vom überschüssigen $PCl_3$ befreit. Um auch die letzten Reste des Trichlorids zu entfernen, wurde mehrmals mit Benzin vom Siedep. 70—90° aufgenommen und wieder eingedampft. Das so erhaltene Chlorid ist ein braunes, ziemlich leicht bewegliches Öl. Eine Reinigung durch Destillation ist auch im Vakuum von 12 mm nicht durchführbar, da vollständige Zersetzung eintritt. Aus dem Chlorid, das im übrigen hartnäckig geringe Reste des Chlorierungsmittels zurückhält, wurde versucht, das Amid nach folgenden Arbeitsweisen darzustellen:

1. Eintropfen des Säurechlorids in konz. Ammoniaklösung,

2. Einleiten von gasförmigem Ammoniak einmal in eine ätherische und einmal in eine alkoholische Lösung des Chlorids (hierbei ist eine Esterbildung möglich).

Auch diese Versuche führten nicht zum Amid, während ein vergleichender Versuch mit reiner Ölsäure leicht das krystallisierte Ölsäureamid vom Schmp. 75° ergab.

Eine Chlorierung des Naphthalinkerns durch $PCl_3$ hatte nicht stattgefunden.

Darstellung des Naphtylstearinsäure-methylesters. Die freie Säure wurde mit einem kleinen Überschuß an Kalilauge abgesättigt und in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine auf etwa 2 Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat zugefügt und das Gemisch auf der Schüttelmaschine eine halbe Stunde kräftig bewegt. Dabei scheidet sich der Ester als braungelbes Öl ab, das leichter beweglich ist als die freie Säure. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Die Verseifung von 1,3522 g des Esters erforderte 0,1784 g KOH (Theorie 0,1787 g bei einem Mol.-Gew. des Esters von 424,50).

Salze der Naphthylstearinsäure. Das Natrium- und Kaliumsalz sind zähe Produkte, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie

Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen, unlöslich sind. Die wäßrige Lösung schäumt stark. Aus ihr können die Alkalisalze durch Zugabe von Natriumchlorid ausgesalzen werden. Die Salze sind nicht krystallisierbar. Das Aluminiumsalz ist eine wie roher, amorpher Schwefel aussehende Masse, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es wurde auf folgende Weise hergestellt: Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit alkoholischem $AlCl_3.6H_2O$ versetzt und die bei der Salzbildung frei werdende Salzsäure, zur Vervollständigung der Reaktion, durch Zugabe von alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Das Alumininumsalz fällt in dicken Flocken aus. Etwa gebildete Alkaliseife und überschüssige Lauge werden mit Wasser ausgewaschen. — Zur Herstellung des Bleisalzes wird die heiße alkoholische Lösung der Säure mit einer wäßrigen Bleiacetatlösung versetzt. Dabei fallen gelbliche, harzartig-klebrige Flocken aus, die sich an den Glaswandungen ansetzen. Die Lösung wird abgegossen und der Niederschlag zur Entfernung von unveränderter Säure mit Alkohol ausgekocht. Das Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen in Äther ziemlich leicht löslich. Nach dem Trocknen ist es eine schmutziggelbe Masse von hartpechartiger Beschaffenheit. — Das Kupfersalz ist ein grünes zähflüssiges Öl, das sich leicht in Äther löst.

### III. Sulfonierung der Naphthylstearinsäure

1. 6 g der Säure wurden mit 11 g konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 versetzt. Dabei traten Dunkelfärbung und, immer stärker werdend, Schwefeldioxydgeruch auf. Nach weiterem Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde die Masse ziemlich zähflüssig. Auf Wasserzusatz schied sich als obere Schicht ein dunkles Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die Trennung der beiden Schichten erfolgte erst nach längerem Stehen im Scheidetrichter. Die untere säurehaltige Schicht wurde abgelassen, die ätherische Lösung filtriert und eingedampft. Die Probe auf die Spaltwirkung des so erhaltenen Produkts war positiv.

Angewandt: Vorgereinigtes Leinöl mit 12,5 % freier Fettsäure.

Zusatz: 2 % des sulfonierten Materials; 8 Stunden Kochen bei sehr guter Emulsion. Danach enthielt das Reaktionsprodukt 70,78 % freie Fettsäure.

Die Titration des Reaktionsproduktes ergab eine zweibasische Säure (Mol.-Gew. 490,45):

I. Titration auf die freie $SO_3H$-Gruppe (Methylorange als Indicator). Für 1,1068 g Substanz wurden gebraucht 0,0616 g KOH (Theorie 0,1266).

II. Titration der Karboxylgruppe in der schon auf die freie Sulfogruppe titrierten Lösung (Phenolphthalein); für 1,1068 g Substanz wurden gebraucht 0,1290 g KOH (Theorie 0,1266).

Bei einer zweiten Titration ergaben sich für 1,7578 g Substanz 0,24239 g KOH statt 0,40205 g der Theorie, nämlich:

I. Die Titration der Sulfogruppe verbrauchte 0,08529 g KOH und

II. Die Titration der Karboxylgruppe 0,1571 g KOH; die Sulfonierung war also unvollständig.

Ein weiterer Sulfonierungsversuch wurde daher unter sonst gleichen Bedingungen bei 70° vorgenommen; die Reaktionsmasse wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur durchgerührt. 1 g des so erhaltenen Produktes in 5 ccm Wasser ergab bei 25-maligem kräftigem Durchschütteln eine Schaumhöhe von 5 cm, die nach 24 Stunden noch 2 cm betrug.

Titration: 1. der Sulfogruppe: 0,1035 g Substanz verbrauchten 0,1261 g KOH. 2. der Carboxylgruppe: Verbrauch 0,1250 g KOH. Gesamtverbrauch: 0,2511 g KOH.

Wiederholung mit 2,1632 g Substanz. 1. die Sulfogruppe verbrauchte 0,2487 g KOH; 2. die Carboxylgruppe 0,2462 g KOH. Gesamtverbrauch: 0,4949 g KOH (Theorie 0,4948 g KOH).

Zwei weitere Gesamttitrationen, ohne Trennung der beiden sauren Gruppen, ergaben:

für 1,4532 g Substanz 0,3315 g KOH (Theorie 0,3324 g);
für 1,7531 g „ 0,400 g KOH ( „ 0,401 g).

Die Ergebnisse stimmen also mit der Theorie gut überein; die geringen Abweichungen dürften auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen sein, die bei der Sulfonierung entstehen.

2. Reinigung der Sulfonsäure. Das durch Sulfonierung gewonnene Produkt wurde in warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger heißer Bleiacetatlösung versetzt. Es fiel sofort ein gelblich-weißer körniger Niederschlag aus, der abgesaugt und gut ausgewaschen wurde. Nach dem Entfernen

des Wassers im Trockenschrank oder auch durch Waschen mit Alkohol verwandelt sich das Bleisalz in eine gelbe, klebrig-harzartige Masse, die dreimal je 2 Stunden mit Äther extrahiert wurde. In dem Rückstand wurde die Sulfonsäure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, von Schwefelsäure, wie oben (S. 66) beschrieben, befreit und titriert.

Titration: 1. der Sulfogruppe: 0,2310 g Substanz verbrauchten 0,0515 g KOH (Theorie 0,0528). 2. der Carboxylgruppe: 0,2453 g Substanz verbrauchten 0,0563 g KOH (Theorie 0,0561).

0,2113 g Subst.: 0,5324 g $CO_2$, 0,1700 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{42}O_5S$ (Mol.-Gew. 490,54) | Ber. C 68,52 | H 8,63 |
| | Gef. „ 68,74 | „ 9,00 |

Zur Prüfung der ätherischen Auszüge des Bleisalzes (vgl. oben) wurden diese nach dem Vertreiben des Äthers mit Wasser und Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wodurch das vorhandene Bleisalz gespalten und die freie Naphthylstearinsäure gewonnen wird. Diese ist in Wasser unlöslich. Die Titration ergab für 1,3576 g Substanz einen Verbrauch von 0,1859 g KOH (Theorie für Naphthylstearinsäure 0,1856). Durch Sulfoniernng dieser aus den Ätherauszügen gewonnenen Carbonsäure wurde gleichfalls ein wasserlösliches Produkt von großer Schaumfähigkeit erhalten.

3. Permanganatoxydation der Sulfonsäure. 18,799 g einer Naphthalinstearosulfonsäure, die durch Kondensation mit Aluminiumchlorid hergestellt war, wurden mit wäßriger Kalilauge neutralisiert, mit 238,2 ccm einer 10-prozent. $KMnO_4$-Lösung versetzt und auf freier Flamme 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung entfärbt bis auf einen schwachen rötlichen Schimmer, der durch einen geringen Zusatz von Kaliumsulfit ganz entfernt wurde. Vom abgeschiedenen Braunstein wurde abfiltriert und des öfteren heiß nachgewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden mit Salpetersäure neutralisiert und eingedampft, bis sich erhebliche Krystallisation zeigte. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumsulfat und ein Teil des Kaliumnitrats durch 96-prozent. Alkohol ausgefällt. Auf Zusatz von Bariumchlorid zu der heißen neutralen Lösung schied sich ein farbloser körniger Niederschlag aus, der mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Das heiße Filtrat wurde mit Bleiacetat versetzt, wobei ein farbloses körniges Salz ausfiel, das abgenutscht und mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Untersuchung der Salze:

Bariumsalz. Es stellt das Salz der Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure dar. Wasserbestimmung: 0,1352 g Salz, bei 160° getrocknet, ergaben eine Abnahme von 0,0052 g = 3,85% Wasser; Theorie 3,86% = 2 Mol. Krystallwasser.

Bariumbestimmung: 0,1299 g getrocknetes Salz wurden mit 3,25 ccm verdünnter Schwefelsäure (berechnete Menge 2,6667 ccm) versetzt und gekocht. Es fällt Bariumsulfat aus. Nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure, zur vollkommenen Zersetzung des Bariumsalzes der substituierten o-Phthalsäure, wurde weiter gekocht, dann filtriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden erhalten 0,1010 g Bariumsulfat = 77,98% (Theorie 77,79%) von 0,1299 g. Das verbleibende Filtrat wurde eingeengt und der Rückstand im Exsiccator vollständig getrocknet. Er erwies sich als Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure vom Schmp. 137°[1]).

Bleisalz. In ihm liegt hemimellithsaures Blei vor:

$$C_{18}H_6O_{12}Pb_3 . 1^1/_2 H_2O .$$

Wasserbestimmung: 3,6008 g Bleisalz, bei 150° getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0813 g = 2,54% (Theorie 2,31%).

Bleibestimmung: 3,5195 g getrocknetes Salz wurden mit 74,52 ccm verdünnter Schwefelsäure gekocht. Bleisulfat fällt auf Zusatz von absolutem Alkohol vollständig aus. Es wurden nach dem Trocknen gewogen 0,3089 g Bleisulfat (Theorie 0,3092).

Aus dem Filtrat wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und im Exsiccator getrocknet. Die getrocknete Krystallmasse hatte den Schmp. 186°. Nach einmaligem Umkrystallisieren ergab sich der Schmp. 185°, der der Hemimellithsäure entspricht. Eine Mischprobe mit Hemimellithsäure zeigte keine Depression.

[1]) Ann. Chem. **233**, 221 (1886).

## Anhang

### Über Fettspaltversuche mit verschiedenen Säuren

| Zusatz | Dauer des Versuchs in Stdn. | Zunahme des Säuregehalts in Säuregraden |
|---|---|---|
| α-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 5 | 0,5 |
| β-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 5 | 2,0 |
| Oxystearinsäure . . . . . | 5 | 0 |
| „ . . . . . | 8½ | 5,9 |
| Oxystearinsäure + 1% Schwefelsäure . | 5 | 0,4 |
| „ + 1% α-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 5 | 0,9 |
| Oxystearinsäure + 1% β-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 5 | 2,0 |
| Oxystearinschwefelsäure + 1% α-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 5 | 4,1 |
| Oxystearinschwefelsäure + 1% β-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 8½ | 33,1 |
| Oxystearinschwefelsäure + 0,5% β-Naphthalinsulfonsäure . . . . . | 8½ | 19,6 |
| Oxystearinsäure + α-Naphthalinsulfonsäure: | | |
| a) molekulare Mengen, bei Zimmertemperatur behandelt (im Hinblick auf die evtl. Bildung eines Esters aus der Oxystearinsäure + Naphthalinsulfonsäure) . . . . . | 8½ | 9,4 |
| Oxystearinsäure+Naphthalinsulfonsäure: | | |
| b) molekulare Mengen, zusammen auf 105—110° erhitzt . . . . . | 8½ | 18,1 |
| c) desgl. auf dem Wasserbad erhitzt | 8½ | 5,1 |
| d) desgl. und weiter 1% α-Naphthalinsulfonsäure zugefügt . . . . | 8½ | 19,4 |
| Twitchell-Reaktiv . . . . . | 8½ | 135,0 |

München, im Dezember 1934.

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

# Beiträge zur Chemie des Schwefels

## II. Zur Kenntnis der Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels

Von **Max Trautz** und **Kurt Ehrmann**

Mit 11 Figuren

(Eingegangen am 28. Dezember 1934)

Inhalt: I. Bisheriger Stand der Kenntnis: 1. Binäre Fluoride: a) $SF_6$; b) $SF_4$; c) $S_2F_2$; d) $SF_2$. 2. Oxyfluoride: e) $SO_2F_2$; f) $SOF_2$; g) $SO_2.OH.F$. Anhang: Darstellungsweisen binärer Schwefelfluoride. — II. Aufgaben bei Erforschung des Systems Schwefel–Fluor. — III. Über Sulfurylfluorid, $SO_2F_2$: a) Reindarstellung des Gases; b) Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdichte; c) Löslichkeit und Hydrolyse; d) Thermische Zersetzung. — IV. Gleichgewichte im System Schwefel–Fluor (analog S–Cl). — V. Untersuchungen an Schwefelfluorür, $S_2F_2$: a) Darstellung und Definierung der Substanz (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdichte, Analyse); b) Thermischer Zerfall des Schwefelfluorürs; Einleitung: 1. Zerfall durch Erhitzen (Druckkurve, Zerfallsgebiet); 2. Zerfall im elektrischen Funken. 3. Ergebnisse aus 1 und 2. c) Reaktion des Schwefelfluorürs mit anderen Gasen: 1. mit $SiF_4$; 2. mit $SO_2$; 3. mit $O_2$; 4. mit $H_2$. d) Allgemeine Eigenschaften des Schwefelfluorürs. — VI. $p, T$-Diagramme. — Dampfdruckkurven: a) $S_2F_2$—$SF_2$; b) $S_2Br_2$. — VII. Vergleichung der Schwefelfluoride untereinander und mit den übrigen Halogeniden der 6. Gruppe des periodischen Systems. — VIII. Zusammenfassung. — IX. Literaturverzeichnis.

### I. Bisheriger Stand der Kenntnis

Man kennt bisher die Fluoride:

Schwefelhexafluorid, $SF_6$;
Schwefeltetrafluorid, $SF_4$;
Schwefeldifluorid, $SF_2$, ist noch nicht rein dargestellt;
Schwefelfluorür, $S_2F_2$.

Polythionfluoride hat man vermutet.

Von Oxyfluoriden sind bisher bekannt:

Sulfurylfluorid, $SO_2F_2$;
Thionylfluorid, $SOF_2$;
Fluorsulfonsäure, $SO_2.OH.F$.

Andere Oxyfluoride hat man vermutet. Alle S-Fluoride sind farblos und leicht flüchtig.

### 1. Binäre Fluoride

#### a) Schwefelhexafluorid, $SF_6$

Es kann durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden, mit etwa 90% Ausbeute, oder aus $RuF_5$ mit Schwefel (neben anderen Fluoriden) (1), als geruchloses, auffallend beständiges Gas. Die Dampfdruckkurve wurde von Schumb und Gamble (4) (vgl. Tabelle) bis hinauf zu 3 Atm. gemessen (vgl. auch Abschnitt *p, T*-Diagramme). Für die Bildungswärmen von $SF_6$, $SeF_6$, $TeF_6$ fanden Don Yost und Claussen (vgl. oben) (8):

$SF_6$ 262
$SeF_6$ 246 Cal/Mol (für Gas): Up, Zimmertemperatur
$TeF_6$ 315

L. O. Brockway und L. Pauling (9) machten an $SF_6$, $SeF_6$ und $TeF_6$ Elektronenbeugungs-Aufnahmen. Sie sprechen für oktaedrischen Aufbau. Die Atomabstände werden:

S—F: 1,58 ± 0,03 Å;
Se—F: 1,70 ± 0,03 Å;
Te—F: 1,84 ± 0,03 Å.

Der Ionenradius für $F'$ beträgt nach Goldschmidt 1,33 Å. Es berechnet sich also:

$S^{6+}$ . . . 0,25 Å (0,29);
$Se^{6+}$ . . 0,37 Å (0,42);
$Te^{6+}$ . . 0,51 Å (0,56).

Werte für $S^{6+}$, $Se^{6+}$, $Te^{6+}$ liegen nach Goldschmidt nicht vor, wohl aber von Pauling (eingeklammerte Zahlen). Mit diesen Werten stimmen die gefundenen Zahlen also soweit gut überein.

Die chemischen Eigenschaften hat bereits Moissan (2, 3) eingehend studiert: $SF_6$ ist außerordentlich reaktionsträge. Erhitzen bis 800°, stille elektrische Entladung und schwache Funken sind ohne Einwirkung; erst sehr heiße, kondensierte

Funken zerstören das Gas unter Mitwirkung des Glases. $H_2$ und $O_2$ reagieren erst bei Funkenentladungen mit dem Gas; mit $O_2$ entsteht dabei hauptsächlich $SOF_2$. Am leichtesten reagiert Schwefel; über 400° zerstört er das Gas völlig. Ähnlich verhält sich $H_2S$. Die übrigen Elemente sind ohne Einwirkung. Von den Metallen greifen nur die geschmolzenen Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle bei Rotglut an. Wasser, Laugen, selbst geschmolzenes Ätzkali sind ohne Einwirkung.

Das $SF_6$ fand auch schon praktische Anwendung, z. B. als Kältemittel für Kompressionskältemaschinen (10) und als Feuerlöschmittel (11), wegen seiner Inaktivität.

Physikalische Daten von $SF_6$

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Kritischer Punkt . | — | 327,2 | ? | Prideaux (5) |
| Siedepunkt . . . | — | 211,2 | 760 | Moissan u. Lebeau (2, 3) |
| | — | 209,4 | 766 | Schumb u. Gamble (4) |
| Schmelzpunkt . . | — | 219,2 | ? | Prideaux (5, 6) |
| | — | 222,4 | 1710 | Schumb u. Gamble (4) |
| Spez. Gew. fest . | ? | ? | ? | — |
| „ „ flüssig | 1,91 | 223,3 | ? | Prideaux (5) |
| Molarvolumen . . | 76,5 | — | — | Prideaux (5) |
| DD. gemessen . . | 5,03 | 273,2 | 760 | Moissan u. Lebeau (2, 3) |
| (theor.: 5,047) | 5,106 | 293,2 | 753,5 | Schumb u. Gamble (4) |
| Ausdehnungskoeffizient . . . . | 0,027 | 254,7 bis 303,2 | ? | Prideaux (5) |
| Brechungsexponent | $n_D$: 1,000 783 | 273,2 | 760 | Cuthbertson u. Metcalfe (7) |
| Molarrefraktion . | 11,7 | — | — | Cuthbertson u. Metcalfe (7) |
| Bildungswärme Up $[S]_{rh} + 3\{F_2\} \rightarrow \{SF_6\}$ Zimmertemperatur | 262 Cal/Mol | — | — | Yost u. Claussen (8) |

## b) Schwefeltetrafluorid, $SF_4$

J. Fischer und W. Jaenckner (12) (Breslau) gewannen $SF_4$ durch Umsetzung von $CoF_3$*) mit S nur in Quarzgefäßen. Nach Ausfrieren und Destillieren zeigte das erstickend riechende Gas ein Molekulargewicht von 107 (ber. 108,06); Analysen ergaben das Atomverhältnis S:F = 1:3,8 und 1:3,9; es sind also

*) $CoF_3$ wird durch Elektrolyse einer Lösung von $CoF_2$ in 40-proz. $H_2F_2$ in Platingefäßen gewonnen (13), das $CoF_2$ durch Schmelzen von $NH_4F$ mit $CoCl_2$.

noch tiefere Fluoride mit etwa 6—10% vertreten. Die Konstanten sind:

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt . . | — | 233,2 | 1 Atm. | J. Fischer u. W. Jaenckner (12) |
| Schmelzpunkt . | — | 149,2 | ? | |
| DD. gemessen . (theor.: 3,73) | 3,65 | — | — | |

Die Dampfdruckkurve ist aufgenommen (−87,0° C; 43,5 mm bis −43,3° C; 750 mm).

Das Rohgas reagiert mit Glas unter Abscheidung von Schwefel; das destillierte Gas greift trocknes Glas nicht an. Hg wird auch vom gereinigten Gas angegriffen und überzieht sich mit einer schwarzen Haut. Paraffinöl, Gummi, Schwefel werden nicht angegriffen.

$H_2O$ zersetzt schnell und vollkommen zu klarer Lösung, ebenso Laugen. Die Hydrolyse liefert $SO_2$ und $2\,H_2F_2$.

Weitere Arbeiten über $SF_4$ sind nicht bekannt. Angaben über die thermischen Eigenschaften fehlen.

### c) Schwefelfluorür, $S_2F_2$

Hierüber lagen anfangs nur die Arbeiten von M. Centnerszwer mit C. Strenck vor (14, 15, 16).

Darstellung durch Umsetzung von AgF mit S. Das entwickelte Gas hat ein Molgewicht von 93—98, je nachdem wie hoch bei der Darstellung erhitzt wurde; ber. 102,12. Die chemische Analyse ergab: 35,17% F und 64,04% S (zusammen also 99,21%). Die berechneten Werte für $S_2F_2$ sind: 37,22% F und 62,78% S. Die Übereinstimmung ist also, wie die Verff. selbst sagen, „nicht ideal“ und das Gas enthält noch Beimengungen, über deren Natur noch nichts bekannt ist. Ferner werden in der Darstellungsapparatur kleine Tröpfchen beobachtet (also höher siedendes Material), deren Natur nicht näher erklärt wird. Das Gas fängt wie Roh-$SF_4$ bald nach seiner Darstellung an Schwefel auszuscheiden, was nach 12—24 Stdn. zu Ende ist. Vorher greift es Hg an, nachher nicht mehr.

Die Dampfdichte beweist ein leichteres Molekül als $S_2F_2$, laut Analyse ärmer an F. Also ist wohl $S_2F$ damit

nachgewiesen. Damit wäre die Analogie zu „$S_2Cl$“ (17) gegeben und die S-Abscheidung erklärt. Gleich nach der Darstellung liefert das Gas beim Kondensieren auch eine milchig trübe Flüssigkeit (Schwefel). Hat „sich“ das Gas jedoch durch die oben erwähnte S-Ausscheidung gereinigt, so läßt es sich zu wasserklarer Flüssigkeit verdichten.

$S_2F_2$ bildet an der Luft Nebel, riecht widerlich erstickend, dem $S_2Cl_2$ sehr ähnlich. Die Konstanten sind:

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt | — | ~ 174,2 | 1 Atm. | Centnerszwer u. Strenck (14, 15) |
| | — | 234,8 | 1 „ | Ruff (18) |
| Schmelzpunkt | — | 167,7 | ? | Centnerszwer u. Strenck (14, 15) |
| | — | 152,7 | ? | Ruff (18) |
| DD. aus AgF | 3,22—3,39 | — | — | Centnerszwer u. Strenck (14, 15) |
| „ „ $HgF_2$ (theor.: 3,53) | 2,97 | — | — | |
| Dichte flüssig | 1,5 | 173,2 | — | |

Die Dampfdruckkurve wird von $-115{,}5^0$ C (162 mm) bis $-100{,}5^0$ C (650 mm) gemessen. Dabei wird die Anwesenheit einer anderen Substanz bemerkt, die erst über Zimmertemperatur siedet.

Infolge der Schwankungen des Molgewichtes (das aus $HgF_2$ bei höherer Temperatur gewonnene Gas hat nur ein solches von 86) halten es die Verff. für erwiesen, daß $S_2F_2$ beim Erhitzen sich zersetzt. Nähere Angaben, vor allem über die Beimengungen des Rohgases und die Zersetzungsprodukte des $S_2F_2$, liegen nicht vor.

In chemischer Hinsicht ist $S_2F_2$ mäßig reaktionsfähig. Trockenes Glas wird nicht angegriffen. „Fette“ werden zersetzt. Auf Kautschuk wirkt das Gas vulkanisierend.

Wasser und Laugen zersetzen das Gas rasch und vollständig. Hierbei entstehen $SO_2$, $H_2F_2$ und (was für das Gas charakteristisch ist) freier Schwefel.

In letzter Zeit hat O. Ruff (18) das $S_2F_2$ untersucht, wobei er den Siedepunkt wesentlich höher fand als Centnerszwer angab (vgl. Tabelle). Nähere Angaben über die Darstellung und Reinigung des Produktes werden jedoch nicht gemacht.

### d) Schwefeldifluorid, $SF_2$

Der eben erwähnte Bericht von O. Ruff (18) ist die erste Stelle, aus der die Existenz dieser Verbindung entnommen werden kann. Gemische von $SF_4$, $S_2F_2$ und $SF_2$ seien leicht zu erhalten durch Einwirkung von ClF auf S oder von $F_2$ auf $S_2Br_2$ bzw. Lösungen von Schwefel in $S_2Br_2$, ihre völlige Trennung jedoch noch nicht gelungen. Der Siedepunkt des $SF_2$ wird zu etwa $-35^0$ angegeben.

Nähere Angaben fehlen noch.

## 2. Oxyfluoride

### e) Sulfurylfluorid, $SO_2F_2$

Geruchloses, sehr träges Gas. Erstmals von Moissan und Lebeau (19, 20) dargestellt aus $F_2$ und $SO_2$ oder aus $F_2$ und feuchtem $H_2S$. Von Moissan wurden auch schon alle nachher beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindung bestimmt.

1919 entdeckte W. Traube mit seinen Schülern ein bequemeres Verfahren zur Gewinnung: das aus $SO_3$.HF und $BaF_2$ hergestellte Bariumfluorsulfonat spaltet sich beim Erhitzen glatt in $BaSO_4$ und $SO_2F_2$ (21).

Physikalische Daten des Gases

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt . . . | — | 153,2 | 65 | Moissan u. Lebeau (19) |
| | — | 193,2 | 241 | |
| | — | 221,2 | 1 Atm. | |
| Schmelzpunkt . . | — | 153,2 | — | |
| DD. gemessen . . | 3,55 | 288,2 | ? | |
| theor.: 3,53) | | | | |
| Absorption in $H_2O$ | $^1/_{10}$ Vol. | ~290 | — | |
| „ in Alkohol | $^3/_{10}$ „ | ~290 | — | |

Chemisch gleicht $SO_2F_2$ dem $SF_6$. Beim Erhitzen in Glas tritt bis 500° kein Zerfall ein; darüber zersetzt sich das Gas unter Mitwirkung des Glases vollkommen. $H_2$ und $O_2$ reagieren bei dauerndem Erhitzen oder im Funken unter Mitwirkung des Glases. Viele andere Elemente und Verbindungen, selbst freies Fluor, sind ohne Einwirkung. Unedle Metalle,

wie Na oder Ca, zersetzen erst bei „höherer Temperatur“; ebenso Schwefel bei Rotglut.

Erhitzen mit Wasser wirkt bis 150° nicht. Nach Moissans Angaben wird $SO_2F_2$ von wäßriger Kalilauge „langsam“ zersetzt. W. Traube hat das Gas im $CO_2$-Strom dargestellt und dann zur Befreiung vom $CO_2$ über „starker KOH“ gesammelt; der Verlust sei hierbei nur gering. Doch muß das Gas, vom $CO_2$ befreit, in andere Gefäße übergeführt werden. — Alkoholische Kalilauge zersetzt rasch und vollkommen zu Sulfat und Fluorid.

Weitere Arbeiten über $SO_2F_2$ liegen nicht vor.

### f) Thionylfluorid, $SOF_2$

Erstickend riechendes Gas. Entsteht immer bei Umsetzung von $SO_2$ mit Fluoriden (26), von S oder Sulfiden mit Fluoriden in Gegenwart sauerstoffhaltiger Verbindungen (22, 23, 24) oder durch doppelten Umsatz von $SOCl_2$ mit Fluoriden (19, 25). Außer den angeführten Arbeiten von Meslans, Moissan (u. Lebeau) und Ruff (u. Thiel) sind uns keine Berichte über diese Verbindung bekannt.

Physikalische Eigenschaften des $SOF_2$

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt | — | 243,2 | 1 Atm. | Thiel (24); Meslans (26) |
| | — | 241,2 | 1 „ | Moissan u. Lebeau (2) |
| Schmelzpunkt | — | 163,2 | ? | Thiel (24) |
| DD. gemessen (theor.: 2,97) | 3,008 | 273,2 | 760 | Ruff u. Thiel (23) |

Glas und Hg werden von $SOF_2$ angegriffen. Beim Erhitzen wird über 400° Dissoziation merklich, wobei (in Glas) $SiF_4$ und $SO_3$ entstehen; da das absperrende Hg hierbei nicht angegriffen wird, nimmt Moissan an, daß beim Zerfall kein Schwefel auftritt, auch intermediär nicht. Beim Zersetzen durch Funkenentladungen wird Hg geschwärzt, hierbei tritt also Schwefel auf.

$SOF_2$ ist reaktionsfähiger als $SO_2F_2$, im Vergleich zur analogen Chlorverbindung, dem $SOCl_2$, aber immer noch träge.

$H_2O$ hydrolysiert zu $H_2SO_3$ und $H_2F_2$. Mit $O_2$ oder $F_2$ entstehen Verbindungen, die wahrscheinlich andere Oxyfluoride des Schwefels, jedoch noch nicht aufgeklärt sind. Schwefel ist auch bei „höherer Temperatur" ohne Einwirkung. — In bezug auf die übrigen Reaktionen des $SOF_2$ muß auf oben genannte Arbeiten verwiesen werden.

### g) Fluorsulfonsäure, $SO_2.OH.F$

Da sie bei unseren folgenden Arbeiten nur als Zwischenprodukt Verwendung fand, soll sie nur kurz erwähnt werden. Es ist eine wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit folgenden physikalischen Daten:

| | | $T$ abs. | Druck mm Hg | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt . . | — | 435,8 | 760 | Thorpe u. Kirmann (27) |
| | — | 436,2 | 760 | Meyer u. Schramm (29) |
| | — | 383,2 | 120 | |
| | — | 350,2 | 19 | |
| Schmelzpunkt . | erstarrt glasig in flüss. Luft | | | |
| Dichte, flüssig . | 1,740 | 291,2 | 1 Atm. | |

Thermisch ist die Säure sehr beständig. Chemisch ist sie sehr reaktionsfähig. Sorgfältig getrocknetes Glas, ferner Stahl werden jedoch nicht angegriffen.

Untersuchungen an $SO_3.HF$, ferner ihren Salzen und Estern, wurden hauptsächlich ausgeführt von:

Thorpe u. Kirmann (27);
Ruff u. Mitarb. (28, 29, 30);
W. Traube u. Mitarb. (31, 32, 33, 34).

Vgl. Tabelle nächste Seite.

## Anhang

### Darstellungsweisen binärer Schwefelfluoride

1. Gruppe: Versuche mit freiem Fluor. Schwefel (vgl. auch Ia), und viele Sulfide liefern das Hexafluorid, $SF_6$, neben etwa 10% niederen Fluoriden (Moissan, Ruff). Wird die Reaktion zwischen Schwefel und Fluor gebremst, z. B. bei der Einwirkung von Fluor auf Bromschwefel oder Lösungen von Schwefel darin, ferner bei dem Umsatz von ClF mit Schwefel, so entstehen Gemische niederer Fluoride ($S_2F_2$, $SF_2$ und $SF_4$) (18).

Chemische Eigenschaften der Schwefelfluoride

| | $SF_6$ | $SO_2F_2$ | $SF_4$ | $SF_3$ | $S_2F_2$ | $SOF_2$ | $SO_3.HF$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Geruch . . | keinen | keinen | reizt stark zum Husten | stechend | widerlich | erstickend | stechend |
| Raucht an der Luft | — | — | + | + | + | + | + |
| $H_2O$ . . . | keine Wirkung | bis 150° ohne Wirkung | zersetzt rasch | zersetzt rasch | zersetzt rasch | zersetzt langsam | zersetzt rasch |
| Lauge . . . | desgl. | zersetzt mäßig schnell | desgl. | desgl. | desgl. | zersetzt rasch | desgl. |
| Hg . . . . | keine Reaktion | keine Reaktion | wird angegriffen | keine Reaktion | keine Reaktion | keine Reaktion | wird langsam gelöst |
| Therm. Zerfall: Erhitzen | bis 800° beständig | zerfällt über 500° | ? | etwas stabiler als $S_2F_2$ | zerfällt über 90° langsam, über 200° rasch | zerfällt über 400° | bis 900° (?) beständig |
| Therm. Zerfall: Funken | sehr heiße Funken zersetzen | heiße Funken zersetzen | ? | | zerfällt | zerfällt | ? |

2. Gruppe: Versuche ohne freies Fluor, in denen die Einwirkung von mehr oder weniger zersetzlichen Fluoriden auf Schwefel oder schwefelabgebende Substanzen untersucht wurde. In den älteren Arbeiten dieser Art wird immer nur berichtet, daß dabei Gase entstünden, die an der Luft Nebel bilden und einen teils stechenden, teils üblen, dem $S_2Cl_2$ ähnlichen Geruch hätten. Nähere Definierung der Produkte ist jedoch nicht erfolgt. Schon Scheele hat sich mit solchen Versuchen abgegeben. Weiter hat Gore die Reaktion zwischen AgF und S (22), Pfaundler die zwischen $PbF_2$ und S (47), Dumas die zwischen $HgF_2$ sowie $PbF_2$ und S, Moissan die zwischen $MnF_3$ und S (48) untersucht; es wurden dabei die oben beschriebenen Produkte erhalten, jedoch ihre Natur nicht weiter aufgeklärt. Ferner hat O. Ruff mit seinen Mitarbeitern viele derartige Reaktionen verfolgt, jedoch z. T. ebenfalls ohne näher definierbare Substanzen zu erhalten. So wurden z. B. Reaktionen versucht zwischen $HgF_2$ und S (49), $AsF_5$ und S (50), ferner zwischen den sehr fluorreichen Edelmetallfluoriden $UF_6$, $IrF_6$ und $OsF_8$ und S (51, 52); auch das Salz $PbF_4.3KF$, mit dem die Darstellung freien Fluors auf chemischem Wege versucht wurde (53), wurde zu solchen Versuchen herangezogen (54).

Aber erst in den letzten 10 Jahren ist es gelungen, aus solchen Reaktionen definierte Substanzen zu erhalten. Wir erinnern nur an die mehrfach erwähnten Darstellungen von $S_2F_2$ aus AgF und S (14, 15), sowie von $SF_4$ aus $CoF_3$ und S (12).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei solchen Umsetzungen der zur Gewinnung des $SF_6$ notwendige Fluorüberschuß nicht erreicht wird. Dieser Feststellung steht bis jetzt nur eine einzige Literaturangabe als Ausnahme gegenüber: O. Ruff berichtet, daß er aus Rutheniumpentafluorid, $RuF_5$, und Schwefel unter anderem auch das Hexafluorid erhalten habe (1). $RuF_5$ wird aus $Ru + F_2$ gewonnen, so daß also auch dieser Darstellungsweg des $SF_6$ freies Fluor benötigt, daher zur Gruppe 1 gehört.

## II. Aufgaben bei Erforschung des Systems Schwefel–Fluor

Eine Untersuchung des Systems Schwefel–Fluor von der Fluorseite her, entweder durch Bremsung der Reaktion bei der

$SF_6$-Synthese oder durch Fluorierung der niederen Fluoride wäre interessant; sie ist jedoch nur dem glücklichen Besitzer eines Fluorapparates möglich. Auf der anderen Seite kann man den thermischen Zerfall niederer Fluoride verfolgen. Dieser Weg ist in den im folgenden beschriebenen Versuchen beschritten worden.

Mit den im allgemeinen zur Verfügung stehenden Einrichtungen ist nur die Darstellung des Fluorürs, $S_2F_2$, möglich. Diese Verbindung mußte daher als Ausgangsstoff dienen. Die Erforschung des Systems Schwefel–Chlor ist ja auch von dem analogen Schwefelchlorür, $S_2Cl_2$, ausgegangen. Im System Schwefel–Fluor sind die Untersuchungen jedoch schwieriger. Abgesehen von den besonderen Verhältnissen beim Arbeiten mit Fluoriden, sind hier größere Substanzmengen kostspielig. Ferner wäre die Untersuchung von $S_2F_2$—$F_2$-Gemischen nur mit einem Fluorapparat möglich. Endlich löst $S_2F_2$, im Gegensatz zu $S_2Cl_2$, keinen Schwefel auf. — Wir haben in 4 Proben auf jeweils 3 mg pulverisierten (rhomb.) Schwefel 0,4 Liter = 1,85 g $S_2F_2$ kondensiert; der Schwefel löste sich aber nicht auf. — Die den vielseitigen Versuchen mit Lösungen von Halogen oder Schwefel in Chlorschwefel analogen Untersuchungen im System Schwefel–Fluor fallen daher einstweilen alle weg.

Unseren folgenden weiteren Arbeiten über Fluorschwefel sind noch einige Versuche über das Sulfurylfluorid, $SO_2F_2$, vorangestellt.

## III. Über Sulfurylfluorid, $SO_2F_2$

### a) Darstellung

Die Darstellung von $SO_2F_2$ nach W. Traube und Mitarbeitern (32) änderten wir so ab: Wir benutzten zwei gleiche Retorten (Fig. 1) von 3,9 cm innerem Durchmesser und 15,5 cm Länge aus nahtlosem Mannesmannrohr mit eingeschweißtem Boden, oben mit breiten Tellerschliffen, die mit 4 Flügelschrauben aufeinander gepreßt werden und so ohne weitere Zwischenlagen dicht halten. Für Temperaturen bis 250°, die zur Darstellung der $SO_3.HF$ nötig sind, hielt der Apparat ein Vakuum von 12 mm Hg während 5 Stunden unverändert. Bei 500°, einer Temperatur, wie sie bei der Zersetzung des $Ba(SO_3.F)_2$ erreicht

wird, sank das Vakuum in einer Stunde um 7 mm Hg; nach dem Einlegen eines Klingeritringes zwischen die Schliffe war jedoch auch hier völlige Abdichtung erreicht. Nahtlose Eisenrohre von 5 mm lichter Weite verbinden die Retorten. Der kurze aufsteigende und der waagerechte Teil des Verbindungsrohrs wurde mit Asbestschnur umwickelt. Der absteigende Teil des Rohres trägt einen kleinen Kühler. Die Vorlage *B* wird eisgekühlt.

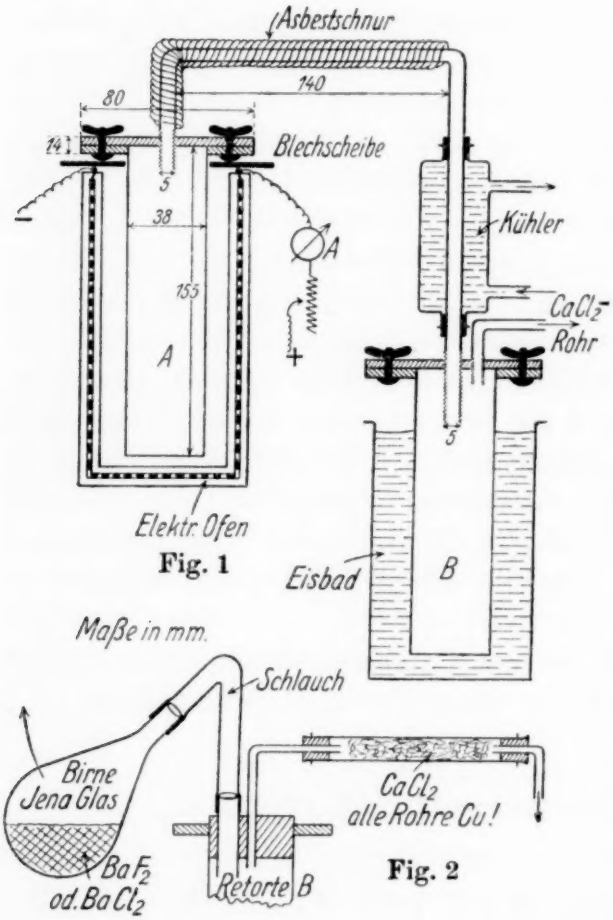


Fig. 1

Zur Heizung der Retorte *A* diente ein elektrischer Ofen aus 1 mm starkem Chromnickeldraht (belastbar bis 12 Amp.), dessen Temperatur aus der Stromstärke (empirisch geeicht) entnommen wurde.

Zur Darstellung der $SO_3.HF$ werden 100 g 60-prozent. Oleum in die Retorte *A* gefüllt; dann trägt man unter Eiskühlung 40 g gut getrockneten $CaF_2$ portionsweise ein, rührt das Gemisch mit einem dicken Eisendraht gut durcheinander, verschließt die Retorte und läßt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden stehen. Dann wird der Ofen im Verlauf von 2 Stunden langsam auf 250° geheizt und weitere 2 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Hierbei destilliert die $SO_3.HF$ (Sdp. 162,6) in die Vorlage *B* über. Bei zwei Versuchen wurde die erhaltene Säure in einem gut getrockneten Glaskölbchen, das nur leicht angeätzt wurde, gewogen. Es waren 60—65 g.



Fig. 2

Nach beendeter Destillation wird die Retorte *B* von der Apparatur gelöst und sofort mit dem schon vorbereiteten, in Fig. 2 gezeigten Aufsatz verschlossen. Aus der Birne (Jena-Glas) wird dann die auf 65 g $SO_3.HF$ berechnete, scharf getrocknete Menge $BaF_2$ langsam zugekippt. Die Umsetzung verlief jedoch nicht mit der erwarteten Schnelligkeit. Und als das Salz nach dem Trocknen nach der von W. Traube gegebenen Vorschrift in einer $CO_2$-Atmosphäre zersetzt wurde, konnten in drei Versuchen jeweils nur etwa 1—2 Liter Gas erhalten werden; das entspricht einer Ausbeute von nur 15 bis 20%. Das gewonnene Gas roch stark nach $SO_2$ und löste sich zudem in der 20-prozent. Kalilauge des Gasometers rasch auf; beim dritten Versuch wurde eine nur 10-prozent. Lauge verwendet, was jedoch am Resultat nichts änderte. Nach den Berichten W. Traubes hatten wir angenommen, daß das Gas nur sehr langsam mit der Lauge reagiere und sich dadurch vom $CO_2$ befreien ließe.

Dies veranlaßte uns zu Abänderungen des Verfahrens. Zunächst wurde das $BaF_2$ durch $BaCl_2$ ersetzt, staubfein gepulvert und längere Zeit auf 200° erhitzt. Die Reaktion zwischen $SO_3.HF$ und wasserfreiem $BaCl_2$ ist außerordentlich heftig; das Salz wird daher unter Eiskühlung und nur in kleinen Anteilen zur Säure gegeben, wobei Ströme von HCl entweichen. Ist alles eingetragen, so wird die Retorte mit dem aufschraubbaren Deckel versehen und so lange auf 100° erwärmt, bis keine HCl-Dämpfe mehr entweichen. Zur Entfernung der letzten Reste HCl und etwa übriger $SO_3.HF$ wird das $Ba.(SO_3.F)_2$ dann noch mehrere Stunden im Vakuum auf 120—150° erhitzt.

Eine weitere Abänderung war die, daß das Fluorsulfonat nicht mehr in der $CO_2$-Atmosphäre, sondern im Vakuum zersetzt wurde. Die Zersetzung beginnt bei 400°, und wird bei 450—500° lebhaft. Das entwickelte $SO_2F_2$ wird abgekühlt, in einem Péligotrohr mit warmer $KMnO_4$-Lösung gewaschen, da es immer, wohl infolge Zersetzung an der heißen Retortenwand, ein wenig $SO_2$ enthält. Dann passiert es ein Schlangenrohr, in dem mitgerissenes Wasser und die letzten Spuren von $SO_2$ ausgefroren werden. Schließlich wird das Gas über konz. $H_2SO_4$ aufgefangen.

Das getrocknete Gas wurde dann durch Ausfrieren und Destillieren vollends gereinigt.

Nach diesem Verfahren konnten aus einem Ansatz jeweils rund 4 Liter $SO_2F_2$ gewonnen werden. (Auf $SO_3$.HF berechnet (60—65 g) rund 60% Ausbeute.

### b) Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdrucke und Dampfdichte von $SO_2F_2$

In flüssigem $N_2$ bildet $SO_2F_2$ einen Filz von schneeweißen Nädelchen. Das durch mehrmaliges Einfrieren, Auspumpen und Destillieren gereinigte Gas zeigte dann folgende thermische Daten:

Der Schmelzpunkt wurde mit Pentanthermometer beobachtet: Mittel $-121{,}4^0 \pm 0{,}5^0$ (4) (H. Moissan $-120^0$ vgl. S. 84).

Der Siedepunkt wurde mit Ligroïntherm beobachtet: Mittel $-49{,}7 \pm 0{,}3^0$ ($b = 748{,}5$ mm Hg) (4), $-49{,}4^0$ nach Ramsay auf 760 mm Hg umgerechnet. (H. Moissan $-52^0$ bei „Atmosphärendruck" (vgl. S. 84).

Hieran anschließend wurde die Dampfdruckkurve von $SO_2F_2$ vorläufig aufgenommen.

Über den Dampfdruck des $SO_2F_2$ lagen bisher die Angaben H. Moissans und P. Lebeaus (19) vor, und zwar:

| $t^0$ C | $P$ mm Hg |
|---|---|
| (Schmp.) — 120 | 65 |
| — 80 | 241 |
| — 52 | „1 Atm." |

Die von uns gemessenen Dampfdrucke waren auf 1,5 mm reproduzierbar; vgl. Fig. 3.

| $t^0$ C | $P$ mm Hg |
|---|---|
| — 190 | 10 (8; 8,5; 9) |
| — 150 | 22 (22; 21; 21,5) |
| — 121 | 64 (65; 64,5; 65) |
| — 100 | 134 (134; 134; 134,5) |
| — 78 | 246 (248; 247,5; 247,5) |
| — 50 | 748 (748; 748; 748) |

Ein strenger Vergleich zwischen Moissans und unseren Werten ist nicht durchführbar, da genaue Angaben über das von Moissan benutzte Gas fehlen; er hat das Gas aus $SO_2$ und $F_2$ hergestellt. Das von uns gemessene Gas war, durch

Erhitzen von $Ba'.(SO_3.F)_2$ gewonnen, durch Gefrieren und Destillieren (Abschn. III b) sorgfältig gereinigt. Der Schmelzpunkt lag um 1,4° unter dem von Moissan. Die Siedepunkte sind nicht vergleichbar, da Moissan den Druck bei — 52° nur mit „1 Atm." und nicht in Millimeter Hg gegeben hat.

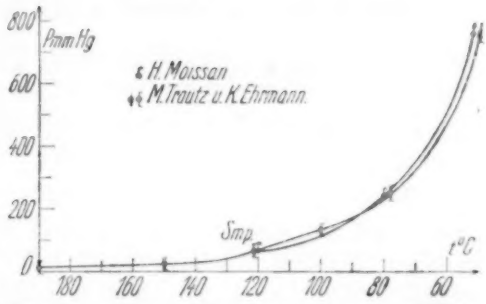



Fig. 3. Dampfdruckkurve des $SO_2F_2$

Die Verdampfungswärme des $SO_2F_2$ am Siedepunkt (— 49,6°) berechnet sich aus unserer Kurve im Mittel zu $4{,}8_5$ Cal/Mol, und hieraus die Troutonsche Konstante zu 21,7; nach Nernsts verbesserter Regel zu 20,8. Aus der Moissanschen Kurve berechnet sich $L$ zu 4,66 Cal/Mol und die Troutonsche Konstante zu 21,1.

Die Dampfdichte ergab sich zu:

$$D\ SO_2F_2^{16,6^0}_{754,6\ mm} = 3{,}49,\ \text{ber. } 3{,}52.$$

### c) Löslichkeit und Hydrolyse von $SO_2F_2$

Zur Messung diente der Apparat in Fig. 4. Die Bürette und das Kölbchen wurden mit $SO_2F_2$ gefüllt, dann wurde durch

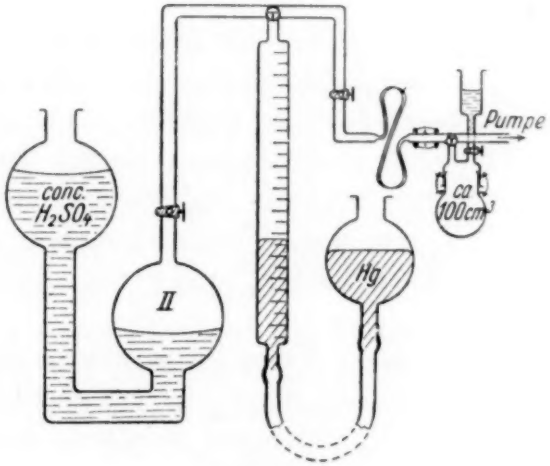



Fig. 4

Senken der Niveaubirne eine abgemessene Menge Flüssigkeit in das Kölbchen eingesaugt und die Absorption mit Hilfe der Bürette verfolgt.

Bei einer Ausgangsmenge von 100 ccm $SO_2F_2$ und bei $t = 19{,}5^0$ C wurden aufgenommen:

von 25 ccm 5-prozent. KOH 28 ccm $SO_2F_2$ in $1^2/_2$ Stunden
26 ccm $SO_2F_2$ in 1 Stunde
von 25 ccm 10-prozent. KOH 54 ccm $SO_2F_2$ in $^3/_4$ Stunden
62 ccm $SO_2F_2$ in $^3/_4$ Stunden
von 25 ccm 25-prozent. KOH alles in 20—25 Minuten
von 25 ccm 50-prozent. KOH alles in 15 Minuten.

Moissan (19) hatte beobachtet, daß $SO_2F_2$ von wäßriger Kalilauge „langsam" aufgenommen wird. Und W. Traube (32) berichtete, daß das in einer $CO_2$-Atmosphäre entwickelte $SO_2F_2$ durch Kalilauge „mit nur wenig Verlust" vom $CO_2$ befreit werden kann. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, daß $SO_2F_2$ mit wäßriger Kalilauge (namentlich über 10%) erheblich schneller reagiert, als nach diesen Literaturangaben angenommen werden kann, und zwar steigt die Hydrolysengeschwindigkeit mit der Konzentration der Lauge.

Für die Beurteilung der Gefahr bei dauernder Einatmung kleiner $SO_2F_2$-Mengen ist das von Interesse. Jedenfalls ist die Trägheit des $SO_2F_2$ doch längst nicht so groß als die von $SF_6$.

Die alkoholische Kalilauge nahm das Gas rasch und vollständig auf, was sich mit Angaben Moissans und W. Traubes deckt.

Man könnte nun annehmen, daß dem Gas vielleicht kleine Mengen einer Chlor- oder Fluorchlorverbindung des Schwefels beigemengt sein konnten, da bei der Darstellung $BaCl_2$ verwendet wurde.

Eine Verbindung $SO_2ClF$ (oder ähnlich) ist nicht bekannt und wir fanden auch keinen Anhaltspunkt dafür. Unser $SO_2F_2$ war geruchlos und gegen feuchtes Lackmuspapier neutral. Oxychloride des Schwefels sind dagegen leicht hydrolysierbar. Weiter sind die scharfen Schmelz- und Siedepunkte ein Zeichen dafür, daß das $SO_2F_2$ rein war. Endlich konnten in der Lösung in alkoholischer Kalilauge nur $SO_4''$ und $F'$ nachgewiesen werden; kein $Cl'$.

Im Anschluß an diese Versuche wurde in derselben Apparatur die Löslichkeit des $SO_2F_2$ in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Bei $^1/_2$-stündigem Schütteln nahmen auf:

10 ccm $H_2O$ 0,4 bzw. 0,5 ccm $SO_2F_2$; $t = 16{,}5^0$,
10 ccm Alkohol 2,7 bzw. 2,4 ccm $SO_2F_2$;
10 ccm Toluol 21 bzw. 22 ccm $SO_2F_2$:
10 ccm $CCl_4$ 13,6 bzw. 13,8 ccm $SO_2F_2$;
10 ccm $KMnO_4$-Lösung wie Wasser (also keine chem. Reaktion);
10 ccm konz. $H_2SO_4$ nichts.

d) Die thermische Zersetzung des Sulfurylfluorids

$SO_2F_2$ mehrmals durch ein heißes Glasrohr geleitet, zeigte bis etwa 400° keine Veränderung; von 420—440° ab wurde das Rohr geätzt und das Gas enthielt dann $SO_2$, $SO_3$ und $SiF_4$. Ein in Kalilauge unlösliches Gas ($SF_6$) konnte in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Auch dann nicht, wenn zur Bindung der Schwefeloxyde BaO in das Reaktionsrohr eingebracht war.

Ein thermischer Spreizzerfall des $SO_2F_2$, bei dem $SF_6$ entstünde, etwa nach dem Schema:

$$3\,SO_2F_2 \longrightarrow 2\,SO_3 + SF_6,$$

wurde nicht beobachtet. Beim Zerfall des $SO_2F_2$ bleibt vielmehr der O am S ($SO_2$, $SO_3$) und das $F_2$ reagiert mit den Gefäßen.

Dies steht alles mit H. Moissan im Einklang. Er fand dieselben Zerfallsprodukte und hat weiter festgestellt, daß selbst freies $F_2$ auf $SO_2F_2$ ohne Einwirkung ist, daß also der O nicht vom S weggedrängt werden kann.

Wie aus den unter I, f zitierten Versuchen von Meslans, Moissans und Ruff hervorgeht, besteht bei O-Gegenwart immer eine große Neigung zur Bildung von Thionylfluorid, $SOF_2$. Und auch beim Zerfall dieser Verbindung bleibt O am S.

## IV. Gleichgewichte im System Schwefel–Fluor

Im System Chlor–Schwefel liegen, in Weiterführung vor allem der Arbeiten von Ruff und Aten, von M. Trautz und Mitarbeitern (35, 36, 37) Untersuchungen über Gleichgewichtsfragen vor. Inwieweit sich die dort gefundenen Verhältnisse auf das System Fluor–Schwefel übertragen lassen, war bis heute noch nicht zu übersehen.

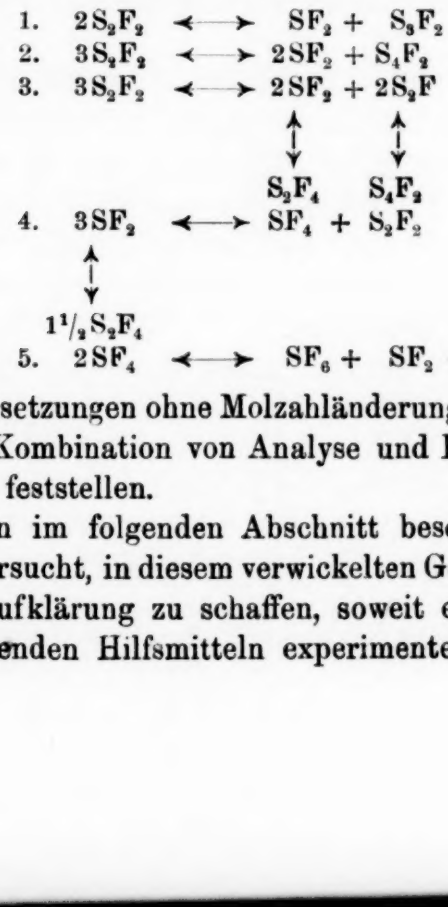
Man kann daran denken, durch Bremsung der Reaktion zwischen Fluor und Schwefel Zwischenstufen festzuhalten. In der Tat erhält man auch bei Reaktionen zwischen Fluoriden und Schwefel oder Sulfiden, wo ja die Partner gewissermaßen „verdünnt“ aufeinander einwirken, niedere Schwefelfluoride.

Vielleicht auch könnten die niederen Fluoride rückwärts vom $SF_6$ aus erreicht werden; das sonst so reaktionsträge $SF_6$ reagiert tatsächlich verhältnismäßig leicht mit Schwefel, dessen

Dampf es über 400° völlig zersetzt (vgl. oben). Es ist anzunehmen, daß hierbei zunächst niedere Schwefelfluoride entstehen, die Reaktionstemperatur von rund 400° liegt jedoch schon so hoch, daß die niederen Fluoride nicht mehr stabil sind (vgl. hierzu auch Abschn. V) und sofort mit der Glaswand unter Bildung von $SO_2$, $SO_3$ und $SiF_4$ reagieren.

Im System Chlor–Schwefel ist die thermische Disproportionierung des Chlorürs, $S_2Cl_2$ von M. Trautz und Mitarbeitern eingehend studiert worden (35, 37) (frühere Arbeiten, namentlich von Aten und Beckmann, sind in diesen Abhandlungen verzeichnet). Als Reaktionsprodukte sind hierbei namentlich $SCl_2$ ($S_2Cl_4$), $S_2Cl$, $S_4Cl_2$ und $S_3Cl_2$ zu erwarten. Die Annahme, daß weder freies $Cl_2$ noch freier Schwefel merklich bei diesen Zerfallsgleichgewichten beteiligt sind, wird als richtig erwiesen, und der Zerfall des $S_2Cl_2$ kann nur durch Disproportionierungen gedeutet werden (17, 35, 37).

Inwieweit sich die beim Chlorschwefel festgestellten Zerfallsreaktionen auch auf das Schwefelfluorür, $S_2F_2$, übertragen lassen, darüber lagen bis heute keinerlei Untersuchungen vor. In Analogie zu den für Chlorschwefel aufgestellten Reaktionsschemen könnte man etwa folgende Zerfallsmöglichkeiten annehmen (bei Annahme der Existenz von Polythionfluoriden):




Die Umsetzungen ohne Molzahländerung, unter diesen lassen sich durch Kombination von Analyse und Dampfdichtemessung allein nicht feststellen.

Mit den im folgenden Abschnitt beschriebenen Arbeiten haben wir versucht, in diesem verwickelten Gebiet eine wenigstens vorläufige Aufklärung zu schaffen, soweit es mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln experimentell möglich war.

## V. Über Schwefelfluorür, $S_2F_2$

### a) Darstellung und Definierung (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdichte, Analyse)

Zur Darstellung wurde das von M. Centnerszwer und C. Strenck (14, 15) beschriebene Verfahren benützt.

Der Apparat wird zunächst evakuiert und getrocknet, auch das Sperrquecksilber im Gasbehälter. Dann wurden im schwer schmelzbaren Reagenzrohr (18 cm lang, 2 cm Durchmesser) 5 g AgF und 4 g fein gepulverter Stangenschwefel, beide durch Erwärmen im Vakuum gut getrocknet, innig gemischt, das Rohr an den Apparat angeschlossen, und dieser auf ~ 0,5 mm Hg ausgepumpt. Schon beim Mischen der Reagenzien tritt eine leichte Erwärmung und der widerliche Geruch des $S_2F_2$ auf. Beim Erwärmen entwickelt sich, sobald der Schwefel zu schmelzen beginnt, lebhaft Gas. Da $S_2F_2$ beim Erhitzen zerfällt, wurde bei der Darstellung nicht mehr geheizt, als eben nötig war, um die Gasentwicklung in Gang zu halten. Hatte sich der Apparat, wie das Hilfsmanometer zeigte, bis auf Atmosphärendruck gefüllt, so wurde er nochmals ausgepumpt; das sich dann entwickelnde Gas wurde aufgefangen. Ausbeute rund 65%.

Das Gas verlor in einem eisgekühlten Waschfläschchen mitgerissenen Schwefeldampf; oben im Entwicklungsrohr schieden sich einige farblose, glitzernde Tröpfchen ab, die sich beim Öffnen der Apparatur trübten; sie hat auch schon M. Centnerszwer beobachtet, es ist vermutlich ein Polythionfluorid oder (unter Mitwirkung des Glases) ein Oxyfluorid.

In Äther-$CO_2$ ist nur etwa 15—20% des Gases kondensierbar. Sogleich nach der Darstellung kondensiert ist die Flüssigkeit milchig getrübt; bei ihrem Verdampfen hinterbleibt Schwefel. Das frisch dargestellte und über Hg aufgefangene Gas beginnt alsbald Schwefel auszuscheiden, wobei sich das absperrende Hg mit einer schwarzen Haut überzieht. Dieser Vorgang ist nach 1—2 Tagen beendet; danach bleibt Sperrquecksilber blank. Es liegt die Vermutung nahe, daß dem $S_2F_2$ noch Dampf der schwerflüchtigen Tröpfchen (ein S-reicheres Fluorid?) beigemengt ist, das sich entweder selbst oder durch Wechselwirkung mit dem $S_2F_2$ unter Schwefelausscheidung zersetzt.

Die Flüssigkeit läßt sich ohne Zersetzung destillieren. Es kam jedoch manchmal vor (wohl, wenn das Gas zufällig reich an dem Dampf der Tröpfchen war), daß sich die Flüssigkeit beim Sieden plötzlich trübte und Schwefel ausschied. In einem Falle entstand zunächst eine tief blaue Flüssigkeit, die bald grün wurde und sich dann unter Schwefelabscheidung trübte (vgl. $S_2O_3$); ein andermal war die Farbe schwach rötlich. Der bei diesen Erscheinungen ausgeschiedene Schwefel ist in $CS_2$ unlöslich, also die amorphe $\gamma$-Form. Diese Beobachtungen beim Sieden des $S_2F_2$ erinnern an den plötzlichen „Umschlag" beim Sieden von $S_2Cl_2$, wobei sich die Flüssigkeit rot färbt (35), und mehr noch an das Altern der S-Lösungen in $S_2Cl_2$. Der Unterschied gegen das System S—Cl liegt darin, daß S hier bei S—F als solcher am Gleichgewicht teilnimmt, und offenbar alle $S > 3$-Verbindungen neben $S_\gamma$ instabil sind.

Das Kondensat verfestigt sich in flüssigem $N_2$ zu einer schneeweißen Masse. Nach Wegpumpen etwa vorhandener Luftspuren zeigte sie ein Schmelzintervall von etwa $-110^0$ bis $-100^0$. Bei weiterem Erwärmen beginnt bei $-95^0$ das Sieden; bis $-70^0$ siedet die Hauptmenge, rund 80—85%, weg. Der Rest siedet dann von $-30^0$ an aufwärts; eine geringe Menge ist auch bei Zimmertemperatur noch flüssig und siedet bei etwa $+30^0$.

Wird die zuerst wegsiedende Hauptfraktion wieder verfestigt, geschmolzen und zwischen $-95^0$ und $-75^0$ destilliert, so verringert sich bei mehrmaliger Ausführung dieser Operation das Schmelzintervall allmählich. Ist man damit bei etwa $-114^0$ bis $-110^0$ angekommen, so ändert es sich auch bei weiterem Gefrieren und Fraktionieren nicht mehr. Es gelang nicht, die Isolierung des $S_2F_2$ weiter zu treiben und ein völlig einheitlich schmelzendes Produkt zu erhalten. Wie aus Berichten von C. Strenck (16) und O. Ruff (18) hervorgeht, ist es auch ihnen nicht gelungen, das $S_2F_2$ völlig rein zu isolieren. O. Ruff sagt, daß die Trennung der Gemische vor allem deshalb schwer sei, weil die Reaktionsfähigkeit der Gase mit der Glaswand relativ groß sei und die Dampfdrucke der in Betracht kommenden Gase [$S_2F_2$, $SF_2$ und $SF_4$ (?)] sehr nahe beieinander liegen.

Das von uns für die Versuche in Abschnitt V und VI benützte Gas siedete von $-95^0$ bis $-85^0$ und zeigte ein Schmelzintervall von $-114^0$ bis $-110^0$. Auf die Siedepunkte des $S_2F_2$ werden wir später in Abschnitt VIb, bei der Besprechung der Dampfdruckkurven der Schwefelfluoride noch näher eingehen.

Zur Charakterisierung des beim Fraktionieren erhaltenen Gases wurde seine Dampfdichte im Prinzip nach Dumas, sowie seine Zusammensetzung ermittelt.

Zur Bestimmung der Dampfdichte diente das nebenstehende Kölbchen (Fig. 5). Zur Füllung mit dem Gas wurde das Kölbchen mehrmals ausgepumpt und mit dem Gas gefüllt, bis zur Gewichtskonstanz.

Zur chemischen Analyse nach M. Centnerszwer (14) wird, sobald das Kölbchen mit Gas gefüllt und gewogen ist, der eine Schenkel mit alkalischem $H_2O_2$ (10% KOH) gefüllt und in eine mit ebensolcher Lösung gefüllte Schale getaucht, worauf der betreffende Hahn geöffnet wird. Die Lauge erfüllt bald das ganze Kölbchen; das Gas wird unter Abscheidung von Schwefel restlos aufgenommen. Die Lösung wird in einem Becherglas angesäuert, der Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wird durch $CaCl_2$ das $F'$ und ein Teil des $SO_4''$ gefällt ($CaF_2 + CaSO_4$); der Niederschlag wird entsprechend behandelt und gewogen (Platintiegel). Dann wird er mit konz. $H_2SO_4$ abgeraucht, das $CaSO_4$ wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergibt den F-Gehalt. Im Kölbchen und auf dem Filter verbliebener Schwefel wird mit rauchender $HNO_3$ oxydiert. Die Lösung wird mit dem Filtrat vom Niederschlag ($CaF_2 + CaSO_4$) vereinigt, $SO_4''$ durch $BaCl_2$ gefällt.

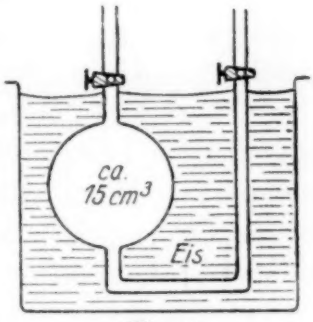


Fig. 5

Wegen der indirekten Analyse ist die Genauigkeit nur mit $\sim \pm 1\%$ anzunehmen.

Analyse 1: $D^0_{756,5}$ Gas = 3,38, ber. 3,52.

(Wägungen auf leeren Raum reduziert; ebenso bei allen folgenden Bestimmungen).

Aus der Dampfdichte ergibt sich ein Molekulargewicht 97,80 ($S_2F_2$ 102,12). Die Analyse ergibt: F = 39,97% und S = 61,10, zusammen 101,07%.

(Für $S_2F_2$ berechnet: 37,22% F und 62,78% S).

Analyse 2: $D^0_{756,5}$ Gas = 3,42.

Daraus Molekulargewicht 98,84 (102,12). Die Analyse ergibt: F = 39,54% und S = 60,98%, zusammen 100,52%.

(Berechnet wieder: 37,22% F und 62,78% S).

Die Dampfdichte zeigte, daß das $S_2F_2$ von einer Substanz begleitet ist, die leichter als dieses ist. Auch das von M. Centnerszwer untersuchte Gas (14, 15) hatte ein kleineres Molekulargewicht (96—98) als dem reinen $S_2F_2$ entspräche (102,12). Centnerszwer und Strenck fanden aber bei der Analyse einen Schwefelüberschuß von rund 2%; aus den Berichten ist jedoch nicht genau zu entnehmen, wie das Gas vor der Analyse gereinigt wurde. Es ist aber anzunehmen, daß es noch Dampf der „Tröpfchen" (vermutlich Polythionfluorid) enthielt. — Laut Analyse wurde von uns in dem wie beschrieben gereinigten Gas ein Unterschuß an Schwefel von rund 1,8% gefunden. Wenn man die Schwankung der Analysengenauigkeit mit $\sim \pm 1\%$ berücksichtigt, so verbleibt immerhin ein Minus an Schwefel von 0,8—1,8%. Die Beimengung des $S_2F_2$ muß also leichter und schwefelärmer als dieses sein, wohl Schwefeldifluorid, $SF_2$.

Für die beiden reinen Verbindungen $S_2F_2$ und $SF_2$ wäre:

| | $S_2F_2$ | $SF_2$ |
|---|---|---|
| DD. | 3,53 | 2,42 |
| % S | 62,78 | 45,76 |
| % F | 37,22 | 54,24 |

Wenn wir einmal annehmen, daß die hauptsächlichste Verunreinigung des Fluorürs das Difluorid sei, so können wir einen Beweis führen. Aus der gemessenen Dampfdichte berechnet sich dann die Zusammensetzung: 90% $S_2F_2$ und 9,9% $SF_2$. Daraus ergibt sich der Schwefelgehalt der Gesamtmischung 61,13% S; das stimmt in der Fehlergrenze mit dem analytisch gefundenen Wert (60,98% S) überein.

Wie später gezeigt wird, stimmt dieser Beweis auch bei leichteren Gemischen (D = 2,6), die durch thermische Zersetzung des $S_2F_2$ entstehen. Wir sind daher berechtigt anzunehmen, daß das $SF_2$ die hauptsächlichste Beimengung des $S_2F_2$ ist.

Die aus dem Rohgas durch Ausfrieren und Destillieren abgetrennte Fraktion, die das Schmelz- (— 114° bis — 110°) und Siedeintervall (— 95° bis — 85°) zeigte und nicht mehr weiter getrennt werden konnte, bestand demnach aus 90,1% $S_2F_2$ und 9,9% $SF_2$.

Mit diesem Gas wurden dann die Versuche über die thermische Zersetzung des Schwefelfluorürs ausgeführt.

### b) Der thermische Zerfall des Schwefelfluorürs, $S_2F_2$, in Analogie zum $S_2Cl_2$

#### 1. *Zerfall des Schwefelfluorürs durch Erhitzen*

In einer elektrisch geheizten Birne aus Hartglas von (Fig. 6) rund 40 ccm Inhalt wurde das Gas erhitzt, die Temperatur mit

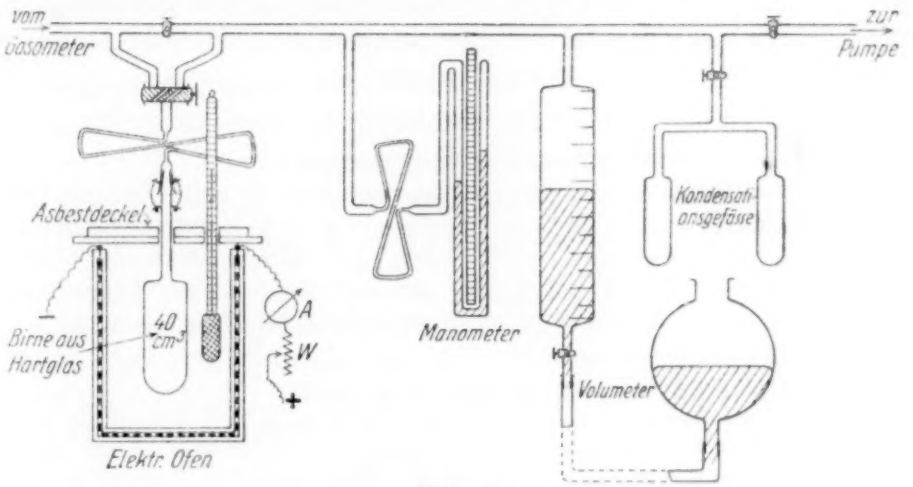



Fig. 6

einem korrigierten $N_2$-gefüllten Hg-Thermometer gemessen. Die Drucksteigerung in der Birne wurde an einem geschlossenen Hg-Manometer verfolgt. Der Anfangsdruck 747 mm Hg bei + 16,5° C wurde mit einem Volumeter eingestellt, und dann das Volumen konstant gehalten.

Der Apparat wurde mit Luft geeicht, dann mehrfach evakuiert und mit dem beschriebenen $S_2F_2$ + etwa 10% $SF_2$

gefüllt. Vor und nach jedem Versuch wurde der Apparat auf Dichtheit geprüft. Erhitzt wurde sehr langsam, 500° wurden in rund $1^1/_2$—2 Stunden erreicht. Auch während des Erhitzens wurde die Temperatur häufig eine Zeitlang konstant gehalten.

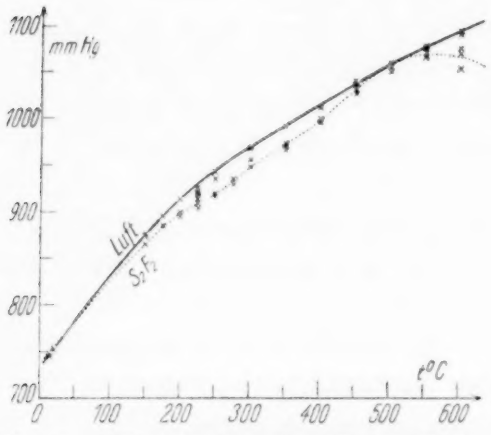



Fig. 7. Thermischer Zerfall des $S_2F_2$

Trägt man die Ergebnisse der Meßreihen graphisch auf, so erhält man die Druckkurven in Fig. 7. Die Kurven werden später (unter Vb, 3) im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen besprochen werden.

Während des Erhitzens von $S_2F_2$ wurden bei allen Versuchen folgende Beobachtungen wahrgenommen:

Bis 90°: Alle Gefäße klar; keinerlei Veränderungen bemerkbar.

Ab 90°: Es beginnt eine Schwefelabscheidung an den Gefäßwänden, die mit steigender Temperatur zunimmt. Vielleicht:

$$S_2F_2 \longrightarrow SF_2 + [S] \text{ oder:}$$
$$1^1/_2 S_2F_2 \longrightarrow SF_2 + S_2F \text{ usw.}$$

Bei 120°: Der ausgeschiedene Schwefel schmilzt.

Ab 200°: In dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres kondensieren sich farblose Tröpfchen; an der Kondensationsstelle ist das Rohr etwa + 30° warm. Die hier entstehende Flüssigkeit ist vielleicht dieselbe, wie die schon bei der Darstellung des $S_2F_2$ beobachtete. Die Druckabnahme kommt wohl von der Abdestillation.

250°: Der geschmolzene Schwefel wird braun.

Bei 420°: Die Birne im Ofen wird matt. Wie nach den Versuchen festgestellt wurde, ist es eine Ätzung.

Bei 450°: Der Schwefel destilliert in die Röhre über dem Ofen heraus. Die Birne wird immer matter, der Druck steigt nur noch langsam.

Von 450° an bleibt der Druck trotz weiterer Temperatursteigerung konstant und geht bei konstant gehaltener Temperatur langsam zurück. Dieser Druckabfall kann nicht durch Apparatundichtigkeit erklärt werden, denn beim Erhitzen des luftgefüllten Apparates tritt er nicht ein. Außerdem wurde nach jedem Versuch geprüft, ob der Apparat dicht geblieben war.

Zur weiteren Untersuchung der beim Erhitzen aus $S_2F_2$ entstehenden Produkte wurden besondere Gasproben nur so

weit erhitzt, daß Reaktion mit dem Glas nicht eintrat, und zwar 4 Stunden auf 300°. Nach dem Erhitzen war der widerliche Geruch des $S_2F_2$ verschwunden, und an seine Stelle ein sehr stechender Geruch getreten. Wenn auch eine solche Beobachtung sehr subjektiv ist, so zeigt sie doch, daß das $S_2F_2$ wenigstens zum größten Teil verschwunden sein mußte. Das Gas löste sich aber nach dem Erhitzen in $H_2O$ oder Kalilauge völlig (es war also kein $SF_6$ entstanden) auf; aber dabei ist die Schwefelabscheidung viel geringer als beim Ausgangsmaterial (schätzungsweise $^1/_4$ bis $^1/_6$). In der Lösung wurden $H_2SO_3$ und $H_2F_2$ (neben etwas Schwefel und $SiO_2$) festgestellt, also Hydrolysenprodukte, wie sie zu $SF_2$ + wenig $S_2F_2$ passen.

Das Gas kondensierte sich dann bei etwa −40°. Die Dampfdichte war jetzt gesunken:

$D_{751}^{16,4°}$ Gas = 2,64, für $SF_2$ ber. 2,51 (nahe dem letzteren).

### 2. *Zerfall des $S_2F_2$ durch elektrische Funken*

Die Vorversuche wurden in Eudiometerröhren von 45 cm Länge und 2 cm Durchmesser ausgeführt. 5 cm vom oberen Ende der Röhren entfernt waren jeweils 2 Platinelektroden eingeschmolzen; die Funkenstrecke war 3 mm lang. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber.

In 2 Kontrollversuchen wurden je 120 ccm $S_2F_2$ in die Rohre eingefüllt und die Spannung eines angelegten kleinen Induktors so reguliert, daß gerade Funken übersprangen. Schon die ersten Versuche zeigten, daß bei gleicher Spannung in Luft eine 4—5-mal größere Strecke durchschlagen wird als im $S_2F_2$; auf diese Tatsache ist bei der Anordnung der Elektroden zu achten. Während der Funke in Luft rötlich-violett ist, ist er im $S_2F_2$ fahlblau.

Beim „Funkversuch" scheidet sich alsbald an den Wänden in der Nähe der Funkenstrecke Schwefel ab. Nach etwa 1 Stunde nimmt dann auch der Druck ab. Mit fortdauerndem Funken wird die Kontraktion stärker, die Schwefelabscheidung vermehrt sich und wo der Schwefel mit dem Sperrquecksilber in Berührung kommt, bildet sich allmählich schwarzes HgS. Nach 5 Stunden betrug die Kontraktion 14,0% der Ausgangsmenge; bei weiterem 3-stündigem Funken war dann keine Veränderung mehr bemerkbar. Das Gas war auch nach dem

Funken in $H_2O$ und Kalilauge völlig löslich; die Lösung enthielt $SO_3''$, $F'$ und etwas Schwefel.

Dieselben Versuche wurden nun unter Verwendung von Kupferelektroden angestellt. Die Elektroden bestanden aus feinmaschigen Kupferdrahtnetzen von je 4 qcm Oberfläche. Sie standen unten näher beisammen als oben, so daß also nach Art der Hörnerelektroden der Funke von unten nach oben über die Netze wandern mußte und so Gelegenheit gegeben war, möglichst viel Schwefel an die Elektroden zu binden.

Wieder wurden dieselben Beobachtungen gemacht: Schwefelabscheidung an den Wänden und Volumkontraktion. Letztere erreicht nach rund 8 Stunden 25—30% der Ausgangsmenge und hört dann auf; sie kann nur durch sehr heiße Funken, die schon an den Lichtbogen grenzen, weitergetrieben werden (in einem solchen 20-stündigem Versuch wurden 41% erreicht). Bei diesen Versuchen konnte ferner die Bildung kleiner Mengen einer Flüssigkeit beobachtet werden, die sich in feinen Tröpfchen in einiger Entfernung von der Funkenstrecke an der Glaswand niederschlug; es kann sich hierbei um dasselbe Produkt handeln, das auch bei der Darstellung des $S_2F_2$ und beim Erhitzen desselben beobachtet wurde. Als nach den Versuchen die Elektroden mit reinem $H_2O$ behandelt wurden, ging etwas $Cu''$ sowie $F'$ in Lösung; es war also auch Fluor an die Elektroden gebunden worden. Im übrigen erwies sich der Überzug als CuS.

Die Untersuchung des mit elektrischen Funken behandelten $S_2F_2$ zeigte dieselben Ergebnisse, wie die des durch reines Erhitzen zersetzten Gases (V., b, 1.). Der widerliche Geruch ist einem stechenden Geruch gewichen. Das Gas löst sich völlig im $H_2O$ oder Kalilauge; die Lösung enthält $SO_3''$, $F'$ und etwas Schwefel. Die bei der Hydrolyse ausgeschiedene Schwefelmenge ist wieder viel geringer als beim Ausgangsgas (etwa $^1/_4$—$^1/_3$). Das Gas kondensiert sich bei $-35^0$ bis $-40^0$; das Kondensat beginnt bei $-45^0$ zu sieden, bei $-35^0$ ist alles verdampft.

Wie beim erhitzten $S_2F_2$, so wurde auch die Dichte des gefunkten Gases bestimmt.

Kugel 1: $D_{751}^{18,6}$ Gas = $2{,}73_8$ Kugel 2: $D_{751}^{18,6}$ Gas = $2{,}75_5$

Kugel 3: $D_{751}^{18,6}$ Gas = $2{,}71_2$

Im Mittel aus den drei Wägungen ergibt sich also:

$$D_{751}^{18,6} \text{ Gas} = 2{,}73_5$$

Das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes liegt wieder zwischen den Werten für $S_2F_2$ (102,12) und SF (70,06).

In weiteren, verbesserten Versuchen wurde immer wieder dasselbe Bild des Reaktionsverlaufs festgestellt. Wird in dem Gas ein kleiner Flammenbogen erzeugt, so sieht man über ihm gelbliche Wolken (Schwefel?) aufsteigen und in seiner Nähe wird das Glas geätzt.

Im Verlauf des Funkens muß die Spannung dauernd erhöht werden, damit Funken überspringen.

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden davon Dichtebestimmungen und quantitative Analysen ausgeführt. Wenn wir als Produkt wieder das Difluorid, $SF_2$, annehmen, so können wir aus der Dampfdichte wieder Zusammensetzung des Gases und Schwefelgehalt berechnen, und damit wieder einen Beweis der Richtigkeit dieser Annahme führen. Aus Dampfdichte 1

$$D = 2{,}61; \quad (D\ S_2F_2 = 3{,}52; \quad D\ SF_2 = 2{,}42)$$

berechnet sich die Zusammensetzung 17,12% $S_2F_2$ und 82,88% $SF_2$. Die Mischung enthielte dann 48,68% S. Analytisch gefunden wurden 47,70% S. Aus Dampfdichte 2 $D = 2{,}62$ berechnet sich analog 18,02% $S_2F_2$ und 81,98% $SF_2$. Dessen Schwefelgehalt wäre 48,82%. Analytisch gefunden wurden 48,94%.

In einem besonderen Versuch wurde Gas, das bis 30% Volumkontraktion gefunkt war, in eine andere, reine Röhre übergeführt und dann 7 Stunden weiter gefunkt. Hierbei trat nur noch eine geringe Kontraktion von rund 5% ein. Schwefel wurde nicht mehr abgeschieden. In der Nähe der Elektroden entstand ein grünbrauner Anflug, vielleicht ein Platinsalz durch Reaktion mit den Elektroden. Ferner zeigte sich wieder ein geringer Beschlag der schon mehrfach erwähnten Flüssigkeit. — In einer besonderen Probe wurde ein kleiner Flammenbogen im Gas erzeugt. Es trat dabei wieder Schwefelabscheidung ein und das Glas wurde geätzt.

Auch diese Gasproben waren in $H_2O$ oder Kalilauge völlig löslich. Die quantitative Analyse ergab wieder ein

leichteres und schwefelärmeres Produkt als es das Ausgangsmaterial war, aber aus der Dampfdichte 3:

$$D^0_{758} = 2{,}65;$$

berechnet sich für ein Gemisch von $S_2F_2 + SF_2$ der Schwefelgehalt 49,30%, während analytisch 54,45% S gefunden wurden, also in diesem Falle ein großer Überschuß an S gegenüber dem berechneten Wert. Das Ergebnis dieses Versuches ist mit dem der Analysen 1 und 2 nicht vergleichbar, da in diesem Falle Elektroden und Glaswand merklich angegriffen worden waren.

3. *Ergebnisse der Versuche aus 1. und 2.*

Da das Molekulargewicht des aus $AgF + S$ dargestellten $S_2F_2$ zwischen 93 und 98 schwankt, ferner das aus $HgF_2 + S$ gewonnene Gas (höhere Temperatur) nur ein solches von 86 (ber. 102,12) zeigt (15), zogen M. Centnerszwer u. C. Strenck den Schluß, daß das $S_2F_2$ beim Erhitzen sich zersetzt. Weitere Arbeiten über den Zerfall sind jedoch bis heute nicht erschienen.

Über das Zerfallsgebiet des $S_2F_2$ können wir so viel sagen, daß ein merklicher Zerfall sicher bei $+90^\circ$ beginnt. Zwischen $200^\circ$ und $350^\circ$ wird der Zerfall lebhaft, und zwar erfolgt er bei unserer Anordnung unter Volumkontraktion von rund 14% und Schwefelausscheidung.

Was die Zerfallsprodukte betrifft, können wir zunächst sagen, daß ein Gas entsteht, das erheblich leichter und gleichzeitig schwefelärmer als das $S_2F_2$ ist: Schwefeldifluorid, $SF_2$, denn es ist das einzige binäre Schwefelfluorid, das gleichzeitig leichter und schwefelärmer als das Fluorür, $S_2F_2$, ist. Weiter hat O. Ruff als Siedepunkt des $SF_2$ „etwa $-35^\circ$“ mitgeteilt (18), jedoch ohne nähere Angabe der Reinheit der Substanz. Das durch Erhitzen oder Funken von $S_2F_2$ erhaltene Gas zeigt einen ganz ähnlichen „Siedepunkt“; es kondensiert sich bei $-35^\circ$ bis $-40^\circ$ und siedet hier auch wieder.

Vorstehende Tatsachen erlauben also den Schluß, daß bei der thermischen Zersetzung des $S_2F_2$ wirklich Schwefeldifluorid, $SF_2$, entsteht.

Das feste Zersetzungsprodukt des $S_2F_2$ ist Schwefel.

Weiter wird als drittes Zerfallsprodukt eine farblose Flüssigkeit beobachtet, die bei etwa $+30^\circ$ siedet. Ihre

Menge ist jedoch wegen der kleinen Gasmengen bei statischen Versuchen so gering, daß sie nicht näher bestimmt werden konnte. Sie könnte nur in Strömungsversuchen bei Anwendung großer Gasmengen angereichert und näher untersucht werden; die zur Ausführung solcher Versuche notwendigen Mittel standen uns jedoch leider nicht zur Verfügung.

Wir vermuten in dieser Substanz ein Polythionfluorid, etwa (analog $ClO_2$) $FS_2$, bzw. $F_2S_4$, vielleicht auch ein S-reicheres ($S_3F_2$ usw.). Vermutlich zerfällt es, für sich oder mit $S_2F_2$, bzw. $SF_2$ unter S-Abscheidung. In der blauen Verbindung könnte man analog dem Schwefelsulfit $S_2O_3$ (vgl. Selen- und Tellursulfit und deren Bildungsweise) vielleicht das Schwefelthiosulfit $S.SS_3$ sehen, noch instabiler als $S.SO_3$, da solche chemische Betrachtung ab und zu mehr leistet als die kolloidphysikalische.

Sicherlich spielen beim Zerfall des Fluorschwefels, ähnlich wie wir es vom Chlorschwefel kennen (35, 37), mehrere Reaktionen oder Gleichgewichte ineinander.

Das leichtere aus dem $S_2F_2$ durch thermische Zersetzung entstehende Produkt, nach obigen Ausführungen $SF_2$, ist bei höherer Temperatur mithin stabiler als das $S_2F_2$. Denn beim Funken des $S_2F_2$ reichert es sich an und nach etwa 8—10-stündigem Funken des $S_2F_2$ kann zunächst keine weitere Veränderung des Gases bemerkt werden. Erst bei Erzeugung eines kleinen Lichtbogens tritt weiterer Zerfall ein, wobei dann auch das Glas angegriffen wird.

Man darf vielleicht schließen, daß die Wärmetönungen für

$$3S_2F_2 \longrightarrow 2SF_2 + 2S_2F$$

und

$$S_2F_2 \longrightarrow [S] + SF_2$$

nicht groß seien, so daß die Gleichgewichte hier bei merklicher Beteiligung aller Bestandteile stehen blieben; doch ist dafür Voraussetzung, daß unsere Erwärmungszersetzungen solche Gleichgewichte genähert erreichten.

$SF_6$ wurde bei den Versuchen nicht beobachtet. Anwesenheit erheblicher Mengen wäre, da es in $H_2O$ und Kalilauge fast unlöslich ist, leicht bemerkbar gewesen.

Auch das Tetrafluorid, $SF_4$, war in dem erhitzten oder gefunkten Gas nicht enthalten. Denn wie I. Fischer und W. Jaenckner berichten, greift dieses Gas, auch wenn es rein ist, Hg an und überzieht es mit einer schwarzen Haut (12).

Als entsprechende Proben erhitzten oder gefunkten Gases über reines Hg gebracht wurden, blieb dieses blank, woraus zu schließen ist, daß kein $SF_4$ im Gemisch enthalten war.

### c) Reaktion des $S_2F_2$ mit anderen Gasen

Die Reaktionen mit den anderen Gasen wurden so ausgeführt, daß Gemische der Gase „gefunkt" wurden. Der Apparat war derselbe, wie er zur Untersuchung des $S_2F_2$ im Funken verwendet worden war.

#### 1. *Reaktion mit $SiF_4$* (39, 40)

Es wurden Gemische im Verhältnis $SiF_4 : S_2F_2 = 1:1$ und $2:1$ gefunkt. Dabei scheidet sich nur wenig Schwefel ab. Die Volumkontraktion beträgt nach rund 10 Stunden etwa $^1/_8$ des Anfangsvolumens; dann sind nur noch schwer Funken durch das Gas hindurchzubringen und es tritt keine weitere Veränderung mehr ein. Man findet $SiF_4$ (sublimiert bei $-97^0$) und niedere Schwefelfluoride (Hydrolyse liefert neben $SiO_2$ aus $SiF_4$ $SO_3''$, $F'$ und Schwefel). Eine merkliche Zersetzung des $SiF_4$ durch Funken war nicht festzustellen.

Wird in der Mischung von $S_2F_2$ und $SiF_4$ ein Flammenbogen erzeugt, so wird in seiner Nähe das Glas angegriffen und es schlägt sich ein grauer Staub nieder, nach Prüfung Silicium. Im übrigen zeigte das Restgas dieselben Bestandteile wie oben (41).

Zur Zersetzung des $SiF_4$ sind so hohe Temperaturen erforderlich, daß hierbei $SF_6$ (2) zerstört würde, falls es bei der Reaktion der beiden Gase entstünde.

#### 2. *Reaktion mit $SO_2$*

$SO_2$ mit $S_2Cl_2$ vgl. (42). $S_2F_2$ und $SO_2$ im Verhältnis $1:1$ gemischt gab gefunkt nach 2 Stunden langsam eine Kontraktion, geringe Schwefelabscheidung. Nach 12 Stunden betrug die Kontraktion rund $^1/_6$ des Gesamtvolumens; dann sprangen die Funken außen an den Röhren über.

Das Gas war in Wasser völlig löslich. Ein kleiner Teil begann bei $-34^0$ zu sieden und schmolz bei $-112^0$ (für $SOF_2$ Schmp. $-110^0$, Sdp. $-32^0$ bis $-30^0$). In Wasser löste sich dieser Teil klar auf; die Lösung enthielt $SO_3''$ und $F'$.

Schmelzpunkt, Siedepunkt und Hydrolyse sprechen für das Vorhandensein von Thionylfluorid, $SOF_2$, das demnach bei der Reaktion zwischen $S_2F_2$ und $SO_2$ entstanden ist.

Die Hauptmenge vergaste bei $-8^0$ bis $-10^0$ und zeigte den Schmp. $-70^0$ ($SO_2$). Im übrigen konnte diese Fraktion leicht als übriges $SO_2$ erkannt werden.

$SO_2F_2$ (Schmp. $-120^0$, Sdp. $-52^0$; indifferent gegen Wasser) wurde nicht beobachtet.

Die Reaktion zwischen $SO_2$ und $S_2F_2$ führt demnach nicht zum Sulfurylfluorid, sondern allenfalls zum Thionylfluorid.

### 3. *Reaktion mit $O_2$*

$S_2Cl_2$-Dämpfe mit $O_2$ vgl. (43). Funken wird $O_3$ erzeugen. Gemische im Verhältnis $S_2F_2$: $O_2 = 2:1$, $1:1$ und $1:2$ zeigten bei 24-stündigem Stehen keine Veränderungen. Als „gefunkt" wurde, begann Kontraktion, viel schneller als beim Funken des reinen $S_2F_2$. In 6—8 Stunden wurde bei Gemischen mit $O_2$-Überschuß Kontraktion bis zu 50% erreicht; es sind aber dann keine Funken mehr durch das Gas hindurchzubringen. Bei Überschuß von $S_2F_2$ beträgt die Kontraktion bis zu 25%.

Bei $O_2$-Überschuß wird kein Schwefel abgeschieden. Die Röhren bleiben klar; nur dicht bei den Elektroden entstehen kleine gelbe Nädelchen (Pt-Salze?). Das Sperrquecksilber überzieht sich im Verlauf der Versuche mit einer dicken weißen Kruste; sie besteht, wie analytisch nachgewiesen wurde, aus $HgSO_4$; Hahnfett, soweit es mit dem Gasraum in Verbindung stand, verkohlte.

In dem Restgas konnte, analog wie unter 2. beschrieben, durch Ermittlung der Schmelz- und Siedepunkte, zusammen mit den Hydrolysenprodukten, $SO_2$ und $SOF_2$ festgestellt werden. $SO_2F_2$ wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet. — Die Reaktion zwischen $S_2F_2$ und $O_2$ führt also zu $SO_2$, $SO_3$ und $SOF_2$.

Daß primär auch das erst kürzlich entdeckte Schwefelmonoxyd, SO, entsteht (44, 45), ist denkbar. Unter den hier bestehenden Versuchsbedingungen wird es jedoch, wenn es auftritt, sogleich weiter oxydiert.

Die Oxydation niederer Schwefelfluoride bleibt nach unseren bisherigen Erfahrungen beim $SOF_2$ stehen. Die weitere Oxy-

dation des $SOF_2$ wurde auch früher schon versucht. O. Ruff und C. Thiel (32) fanden, daß $O_2$ beim Erhitzen ohne Einfluß auf $SOF_2$ ist. H. Moissan und P. Lebeau (25) untersuchten die Einwirkung elektrischer Funken auf Gemische von $O_2$ mit $SOF_2$ und fanden, daß unter Mitwirkung des Glases $SO_2$ und und $SiF_4$ entstehen; daneben entstand noch ein Gas, das in Wasser, nicht aber in KOH absorbierbar war. Moissan vermutete in diesem Gas ein weiteres Oxyfluorid, konnte es jedoch nicht näher bestimmen. Bei unseren Versuchen trat dieses Gas nicht auf.

*4. Reaktion mit $H_2$*

Aus $H_2$ und $S_2Cl_2$ entstehen bei 150° oder bei dunkler elektrischer Entladung Schwefel und HCl (42).

Werden Gemische von $H_2$ und $S_2F_2$, 1:1 und 2:1 gefunkt, so tritt nur recht langsam unter Schwefelabscheidung eine Kontraktion ein; sie beträgt nach 12 Stunden nur etwa $^1/_{10}$ der Gasmenge. Das übrige Gas enthält $H_2S$ und $H_2F_2$.

### d) Allgemeine Eigenschaften des $S_2F_2$

$S_2F_2$ ist ein farbloses Gas von sehr widerlichem Geruch, der dem des $S_2Cl_2$ ähnlich ist. An der Luft raucht es etwas. Schon sehr geringe Konzentrationen, die dem Geruch kaum wahrnehmbar sind, bewirken bei längerem Einatmen (was gelegentlich der Darstellung vorkam) Kopfschmerz und Übelkeit; höhere Dosen reizen die Atmungsorgane sehr heftig. M. Centnerszwer und C. Strenck berichteten, daß das Gas „Fett" angreife und daher die Hähne der Apparate bald undicht werden. Wir fanden, daß gewöhnliche Hahnfette (weil kautschukhaltig) alsbald krümlig werden und nicht mehr schmieren. Dagegen hat sich reine Vaseline, die zur völligen Trocknung im Vakuum erhitzt worden war, sehr gut bewährt. Damit geschmierte Hähne und Schliffe hielten tagelang ohne Veränderung völlig dicht.

Alle Apparate, Geräte und Chemikalien müssen vor der Verwendung sorgfältig getrocknet werden, denn gegen Feuchtigkeit ist das $S_2F_2$ sehr empfindlich; findet irgendwie Feuchtigkeit Zutritt, so wird sofort Schwefel ausgeschieden und das Glas geätzt. Die Hydrolyse liefert $SO_2$, $H_2F_2$ und Schwefel

und verläuft in derselben Weise, wie es vom $S_2Cl_2$ (43, 46) bekannt ist (14):

$$2S_2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2F_2 + SO_2 + 3S.$$

Primär wird hier auch dieselbe Reaktion wie beim $S_2Cl_2$ anzunehmen sein:

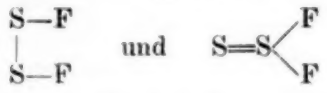
$$S_2F_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2F_2 + \underbrace{SO_2 + H_2S}_{\text{hieraus S-Abscheidung}}.$$

Mit $NH_3$ bildet $S_2F_2$ dicke weiße Nebel. Na überzieht sich sofort mit einer weißen Kruste (NaF).

Beim Vermischen mit trockner Luft tritt keine Veränderung ein.

Gummi wird bald brüchig bei der Berührung mit dem Gas. Paraffinöl ist als Schmiermittel oder Sperrflüssigkeit nicht verwendbar, da es große Mengen $S_2F_2$ auflöst; wie Versuche zeigten, bis zu 50% des abgesperrten Gases.

Für die Konstitution des $S_2F_2$ sind zwei Formeln denkbar:




Die bisher bekannten Reaktionen sprechen für die asymmetrische Formel, ähnlich wie bei Chlorschwefel (17). Die Aufspaltung des Moleküls erfolgt danach immer an der S=S-Doppelbindung.

## VI. $p, T$-Diagramme. — Dampfdruckkurven

### a) Schwefelfluorür, $S_2F_2$

Der Siedepunkt des $S_2F_2$ ist nicht exakt angebbar, weil es nicht gelingt, das nach den bisher bekannten Methoden dargestellte $S_2F_2$ von seinen Beimischungen völlig zu befreien.

M. Centnerszwer und C. Strenck (15) haben an einer Substanz vom Molekulargewicht 97 Dampfdruckbestimmungen gemacht (auch enthielt die Substanz laut Analyse S-Überschuß). Sie fanden den Siedepunkt zu „— 99° C inkonstant“ und haben die folgende Dampfdruckkurve aufgenommen (Fig. 8).[1]

Es zeigte sich bei den Messungen, daß noch eine Fraktion anwesend war, deren Siedepunkt über Zimmertemperatur lag.

Ferner hat O. Ruff in einer zusammenfassenden Arbeit über Fluoride (18) den Siedepunkt des $S_2F_2$ zu $-38{,}4^0$ mitgeteilt, ohne nähere Angaben über die Darstellung und Reinigung der Substanz.

| $t^0$ C | $p$ mm Hg | $t^0$ C | $p$ mm Hg |
|---|---|---|---|
| − 115,5 | 162 | − 105,5 | 416 |
| − 113,5 | 185 | − 104,4 | 450 |
| − 111,5 | 215 | − 103,2 | 509 |
| − 110,3 | 230 | − 103,0 | 512 |
| − 108,2 | 294 | − 102,0 | 570 |
| − 107,0 | 340 | − 101,4 | 604 |
| − 106,2 | 407 | − 100,5 | 650 |

Um den Einfluß der Beimischungen auf den Siedepunkt des $S_2F_2$ kennenzulernen und daraus vielleicht Rückschlüsse ziehen zu können, haben wir die Dampfdruckkurven von $S_2F_2$ aufgenommen, das in verschiedenem Maße die Beimengungen enthielt.

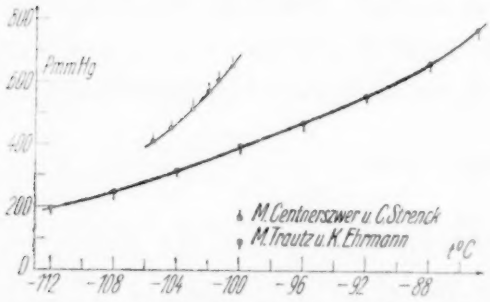


Fig. 8. Dampfdruckkurve des $S_2F_2$

Gas I: Ein Gas wurde gemessen, das nach der S-Abscheidung (wie unter Va) beschrieben) durch Einfrieren und Destillieren so lange gereinigt worden war, bis es nicht mehr weiter zu trennen war. Es zeigte ein Schmelzintervall von $-115^0$ bis $-111^0$, das sich auch bei weiterem sorgfältigem Gefrieren und Destillieren nicht mehr änderte.

$$D^0_{768} \quad \text{Gas} = 3{,}46.$$

Das Gas bestand somit (unter Annahme von $S_2F_2$ und $SF_2$) zu 93,69% aus $S_2F_2$ und zu 6,31% aus $SF_2$ und war demnach erheblich reiner als das von Centnerszwer verwendete Gas; hochsiedende Bestandteile enthielt es nicht.

Gas II: Ein Gas wurde gemessen, das nach der Darstellung so lange gestanden hatte, bis die Schwefelabscheidung zu Ende war (1 Tag; vgl. Va). Dieses Gas zeigte ein Schmelzintervall von $-112^0$ bis $-102^0$. Seine Dampfdichte war:

$$D^0_{763} \quad \text{Gas} = 3{,}42.$$

Also Zusammensetzung: 90,09% $S_2F_2$ und 9,91% $SF_2$, wenn nicht im Gas auch geringe Mengen (etwa 1—2%) hochsiedender Produkte gewesen wären.

Gas III: Ein Gas wurde gemessen, in dem durch thermische Zersetzung erhebliche Mengen $SF_2$ gebildet waren. Dieses Gemisch schmolz teilweise bei rund $-100^0$ (restliches $S_2F_2$), so daß ein Brei entstand; zwischen $-80^0$ und $-70^0$ schmolz es völlig. Die Dampfdichtebestimmung ergab hier:

$$D^{0}_{766}\ \text{Gas} = 2{,}82.$$

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung zu 36,04% $S_2F_2$ und 63,96% $SF_2$. Auch enthielt dieses Gas daneben noch hochsiedende Produkte.

Von den drei im vorstehenden beschriebenen Gasen wurden nun die Dampfdruckkurven aufgenommen. Die thermische Zersetzung des $S_2F_2$ zur Herstellung des Gemisches 3 geschah in einer Birne von 150 ccm Inhalt mit Hilfe einer glühenden Platinspirale.

Da auch für diese Messungen nur wenig Substanz zur Verfügung stand, konnten auch hier die Dampfdruckkurven nur statisch aufgenommen werden. Es gelangten jeweils rund 0,8 Liter = 3,7 g zur Kondensation. Der Druck war an einem auf $0^0$ korrigierten Hg-Manometer auf 0,5 mm genau ablesbar. Die Temperaturmessung geschah bis $-65^0$ mit einem Ligrointhermometer ($\pm 0{,}1^0$), darunter mit einem Pentanthermometer ($\pm 0{,}5^0$).

Es folgen nun zunächst die Messungen. Die angegebenen Drucke sind auf $0^0$ reduziert.

Gas I und II, das 93,7% bzw. etwa 90,1% $S_2F_2$ enthält, zeigt im festen Gebiet bei $-140^0$ bis $-150^0$ eine starke Unregelmäßigkeit in der Dampfdruckkurve. Bei Gas III, das nur etwa 36% $S_2F_2$ enthält, ist diese Störung nur noch durch eine leichte Streuung der Meßpunkte angedeutet. Man kann daraus schließen, daß diese Störung dem $S_2F_2$ zukommt, daß das feste $S_2F_2$ bei $-140^0$ bis $-150^0$ eine Umwandlung erfährt.

Die Dampfdruckkurve (Fig. 9) zeigt bei Gas I einen weiteren Knick bei $-112^0$, der durch das Schmelzen der Substanz in diesem Temperaturgebiet erklärt wird. Bei Gas II ist dieser Knick der Kurve auch vorhanden; er liegt jedoch rund $10^0$

| Gas I | | | Gas II | | | Gas III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-t^0$ C | Druck mm Hg | Bemerkungen | $-t^0$ C | Druck mm Hg | Bemerkungen | $-t^0$ C | Druck mm Hg | Bemerkungen |
| 95 | 519 | $b$ = 766 mg Hg | 186 | 6,5 | $b$ = 763 mm Hg | 178 | 10 | $b$ = 759 mm Hg |
| 103 | 324 | | 168 | 10 | | 158 | 26 | |
| 88 | 639 | | 170 | 9 | | 141 | 36 | |
| 169 | 12 | | 161 | 34 | | 108 | 62 | → einige Tröpfchen geschmolzen |
| 122 | 112 | | 137 | 43 | | 82 | 74 | Schmelze |
| 98 | 452 | $b$ = 762 mm Hg | 124 | 89 | | 75 | 88 | Schmelze |
| 115 | 159 | ↘ Beginn d. Schmelzens | 102 | 304 | → alles geschmolzen | 70 | 98 | → alles flüssig |
| 112 | 213 | | 85 | 582 | Gasblasen treten auf | 65 | 230 | |
| 110 | 224 | → alles flüssig | 146 | 58 | ↘ $-114^0$: alles fest | 63 | 318 | |
| 106 | 278 | | 163 | 17 | | 58 | 368 | |
| 102 | 384 | | 169 | 8,5 | $b$ = 763 mm Hg | 53 | 566 | |
| 93 | 539 | | 167 | 12 | | 50 | 587 | |
| 89 | 624 | | 162 | 40 | | 46 | 600 | |
| 87 | 721 | | 185 | 6 | | 42 | 615 | |
| 85 | 786 | | 160 | 34 | | 40 | 622 | |
| 86 | 750 | | 158 | 43 | | 35 | 639 | |
| 84 | 803 | | 152 | 46 | $P$ rückläufig | 29 | 655 | |
| 88 | 655 | | 154 | 45 | | 22 | 695 | |
| 96 | 486 | | 140 | 39 | | 16 | 759 | |
| 107 | 249 | | 115 | 68 | | 15 | 765 | |
| 113 | 194 | → z. T. fest | 110 | 126 | → Beginn d. Schmelzens | 12 | 800 | |
| 128 | 100 | $-117^0$: alles fest | 87 | 497 | → $-102^0$: alles flüssig | 56 | 523 | $b$ = 759 mm Hg |
| 140 | 59 | $P$ rückläufig | 70 | 593 | ↘ Gasblasen | 53 | 556 | |
| 148 | 60 | $P$ rückläufig | 62 | 634 | ↘ keine mehr | 11 | 788 | |
| 150 | 50 | | 50 | 695 | | 15,5 | 759 | |
| 137 | 67 | | 48 | 717 | | 14 | 761,5 | |
| 113,5 | 176 | $b$ = 762 mm Hg | 47 | 753 | | 64 | 266 | |
| 144,5 | 58 | | 46 | 759 | | 67 | 227 | |
| 155 | 31 | | 45,5 | 763 | | 140 | 60 | → $-75$ bis $-80^0$: Krystallisation |
| 161 | 17 | | 43 | 769 | | 150 | 40 | |
| 174 | 10 | | 42 | 774 | | 176 | 15 | |
| 180 | 9 | | 38 | 788 | | 163 | 22 | |
| 167 | 14 | | 45 | 764,5 | | 152 | 26 | |
| 162 | 15,5 | | 56 | 695 | | 144 | 35 | |
| 154 | 63 | $P$ rückläufig | 57 | 653 | | 137 | 48 | |
| | | | 63 | 629 | | 128 | 52 | |

| | | |
|---|---|---|
| 167 | 14 | |
| 162 | 15,5 | |
| 154 | 63 | } |
| 147 | 56 | } $P$ rückläufig |
| 139 | 55,5 | } $-117°$: Schmelzbeginn |
| 118 | 144 | → alles flüssig |
| 107 | 262 | |
| 101 | 406 | |
| 93 | 561 | |
| 84 | 804 | |
| 85 | 784 | |
| 83 | 834 | $b = 762$ mm Hg |

| | | |
|---|---|---|
| 38 | 788 | |
| 45 | 764,5 | |
| 56 | 695 | |
| 57 | 653 | |
| 63 | 629 | |
| 84 | 480 | $b = 763$ mm Hg |
| 93 | 375 | |
| 102 | 281 | → teilweise fest |
| 105 | 195 | |
| 134 | 53 | → $-112°$: alles fest |
| 141 | 36 | } |
| 152 | 50 | } $P$ rückläufig |
| 155 | 45 | } |
| 164 | 15,5 | |
| 182 | 6 | |
| 170 | 9,5 | |
| 163 | 19 | |
| 154 | 45 | |
| 148 | 54 | |
| 131 | 57 | |
| 124 | 71 | |
| 114 | 102 | → Schmelzbeginn |
| 104 | 206 | → alles flüssig |
| 93 | 368 | |
| 87 | 455 | |
| 73 | 597 | |
| 65 | 614 | |
| 59 | 651 | |
| 52 | 679 | |
| 48 | 716 | |
| 46 | 759 | |
| 45 | 763,5 | |
| 44 | 771 | |
| 42 | 776 | |
| 40 | 781 | $b = 763$ mm Hg |

| | | |
|---|---|---|
| 163 | 22 | |
| 152 | 26 | |
| 144 | 33 | |
| 137 | 48 | |
| 128 | 52 | |
| 124 | 54 | |
| 108 | 59 | |
| 97 | 67 | |
| 88 | 72 | → $-82°$: Schmelzbeginn |
| 69 | 132 | → alles geschmolzen |
| 61 | 296 | |
| 54 | 474 | |
| 43 | 602 | |
| 38 | 626 | |
| 29 | 657 | |
| 22 | 701 | |
| 17 | 734 | |
| 16 | 749 | $b = 759$ mm Hg |
| 15 | 760 | |
| 13 | 776 | $b = 756$ mm Hg |
| 21 | 712 | |
| 34 | 632 | |
| 42 | 601 | |
| 58 | 356 | |
| 64 | 241 | → $-75°$: ein Teil wird fest |
| 77 | 82 | → $-79°$: alles fest |
| 91 | 67 | |
| 107 | 62 | |
| 116 | 59 | |
| 108 | 60,5 | |
| 102 | 66 | |
| 94 | 71 | |
| 86 | 75 | → Schmelzbeginn |
| 75 | 84 | → $-68°$: alles flüssig |
| 63 | 289 | |
| 52 | 574 | |
| 44 | 591 | |
| 36 | 624 | |
| 24 | 677 | |
| 18 | 725 | |
| 15 | 756 | |
| 12 | 806 | $b = 756$ mm Hg |

höher und das Schmelzintervall ist größer. Bei Gas III zeigt die Kurve in diesem Gebiet nichts besonderes an; es wird jedoch beobachtet, daß ein kleiner Teil der Substanz zu schmelzen beginnt.

Die Dampfdruckkurve verläuft bei Gas I nach dem Schmelzen normal weiter, abgesehen von einer kleinen Abbiegung bei $-101^0$. Sie erreicht bei $-85^0$ Atmosphärendruck.

Vergleich der Kurven zeigt, daß mit abnehmendem $S_2F_2$-Gehalt die Siedepunkte zu höheren Temperaturen rücken, ebenso die Schmelzpunkte. Wir könnten hieraus schließen, daß sowohl der Schmelzpunkt (?) als der Siedepunkt des völlig reinen $S_2F_2$ noch tiefer liegen, als es die Kurve für Gas I anzeigt, also der Schmelzpunkt tiefer als $-112^0$ und der Siedep. tiefer (?) als $-85^0$. Der von O. Ruff (18) mitgeteilte Schmelzpunkt von $-120{,}5^0$ steht mit dieser Erwägung im Einklang. M. Centnerszwer hat ihn an einem Gas vom Molgewicht 98 zu $-105{,}5^0$ beobachtet; diesem Gas entspricht etwa unser Gas II, dessen Schmelzintervall ebenfalls in diesem Gebiet liegt.

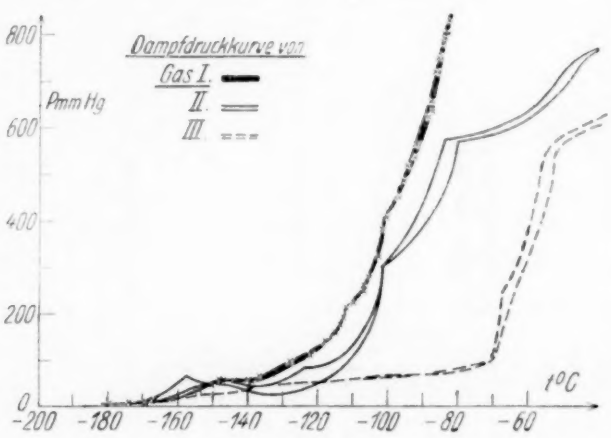


Fig. 9

Der Siedepunkt wird für das von Centnerszwer beobachtete Gas zu „$-99^0$, inkonstant“ angegeben (dieser Wert hat auch schon in die Lehrbücher Eingang gefunden: K. A. Hofmann, 1928 und F. Ephraim, 1929), würde also zwar zu obiger Erwägung stimmen. Andererseits hat jedoch O. Ruff (18) den Siedepunkt des $S_2F_2$ zu $-38{,}4^0$ mitgeteilt. Es besteht also eine erhebliche Spanne zwischen den verschiedenen Angaben des Siedepunktes des $S_2F_2$. Der Siedepunkt zu $-99^0$ liegt im Verhältnis zu den übrigen Schwefelfluoriden (vgl. auch nächsten Abschnitt), und den Schwefelhalogeniden überhaupt, abnorm tief. Vielleicht hat das System $S_2F_2$—$SF_2$ ein Siedepunktsminimum bei wenigen Prozenten $SF_2$. Das Kondensat

war bei unseren Versuchen jeweils klar; Trübung oder Schichtenbildung, wie sie für Entmischung der Bestandteile eines Systems charakteristisch ist, wurde nicht beobachtet.

### c) Bromschwefel, $S_2Br_2$

Um auch die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen des $S_2Br_2$, des einzigen bekannten Schwefelbromids, in die vergleichende Betrachtung der Schwefelhalogenide mit einbeziehen zu können, haben wir seine Dampfdruckkurve aufgenommen.

Die bisherigen Arbeiten über $S_2Br_2$ (55—61) zeigen, daß es eine äußerst instabile Verbindung ist, die nur bei wenigen Millimeter Hg unzersetzt siedet, deren Siedepunkt unter Atmosphärendruck nicht erreichbar ist.

Wir haben im folgenden die Dampfdruckkurve des $S_2Br_2$ nach der dynamischen Methode aufgenommen (62). Barometer und Manometer wurden auf 0° und Normalschwere korrigiert Der Faden des Thermometers hing in dem benötigten Temperaturgebiet völlig im Dampfraum, so daß sich die Korrektion auf herausragenden Faden erübrigte. Zur Kontrolle des Apparates wurde zunächst der Dampfdruck des Wassers an einigen Punkten ermittelt. Die gefundenen Werte stimmten hinreichend genau mit den in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen überein.

Der zur Messung verwendete $S_2Br_2$ war mehrmals im Vakuum destilliert worden, wobei für völligen Feuchtigkeitsausschluß und auch möglichsten Lichtausschluß Sorge getragen wurde. Die Substanz ging bei 1,5 mm Hg konstant mit 64,5—65,5° über. Analysen des Präparats ergaben (nach Carius) 28,40 und 28,36% S (ber. 28,63% S).

Vorproben zeigten, daß sich die Substanz beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt, wobei eine zähe, schmierige Masse entsteht, aus der beim Abkühlen Schwefel auskrystallisiert. Darin liegt eine Parallele zum $S_{2+x}F_2$ insofern, als diese Polythionfluoride unter S-Abscheidung zerfallen. Offenbar entstehen Polythionbromide (beim Br-Verlust) die dasselbe tun. $F_2$ und $Br_2$ stehen hier bei den S-Verbindungen wie den O-Verbindungen in Parallele.

Es wurden nun an der Substanz folgende Messungen ausgeführt (Erhitzen bei möglichstem Lichtabschluß):

Reihe 1. Eingeführt 142 ccm = 369 g $S_2Br_2$

| Barometer in mm Hg | Manometer in mm Hg | Dampftemp. in °C | Heizbad in °C |
|---|---|---|---|
| 748,8 | 3,0 | 69,4 | 82 |
| | 4,5 | 72,6 | 83 |
| | 6,0 | 75,3 | 96 |
| | 8,0 | 78,0 | 95 |
| | 12,2 | 83,0 | 95 |
| | 30,0 | 84,6 | 97 |
| 748,8 | 36,0 | 85,8 | 103 |
| | 49,0 | 87,5 | 108 |
| | 80,7 | 41,0 | 122 |
| Reihe 2. Eingefüllt 157 ccm = 408 g $S_2Br_2$ | | | |
| 746,0 | 3,0 | 70,2 | 80 |
| | 5,0 | 73,0 | 88 |
| | 8,0 | 78,5 | 103 |
| | 11,5 | 82,7 | 105 |
| | 17,5 | 84,0 | 104 |
| | 27,5 | 84,5 | 103 |
| 746,0 | 36,5 | 85,9 | 109 |
| | 50,0 | 87,5 | 110 |
| | 54,0 | 86,0 | 111 |
| | 60,0 | 89,0 | 110 |
| | 83,0 | 35,5 | 116 |
| 746,0 | 105,0 | 30,5 | 138 |
| | 125,0 | 30,4 | 167 |
| | 180,0 | 38,5 | 173 |
| | 192,0 | 41,5 | 177 |
| | 246,0 | 46,5 | 182 |
| 746,5 | 297,0 | 54,0 | 195 |
| | 325,0 | 58,5 | 201 |
| | 354,0 | 60,5 | 205 |
| 746,8 | 378,0 | 65,2 | 211 |
| | 385,0 | 67,5 | 217 |
| | 430,0 | 73,4 | 223 |
| | 459,0 | 76,4 | 226 |
| | 472,0 | 80,5 | 229 |
| 747,0 | 494,0 | 85,5 | 238 |
| | 510,0 | 83,0 | 241 |
| | 522,0 | 87,0 | 246 |
| | 554,0 | 89,5 | 253 |
| | 586,0 | 96,5 | 262 |
| 747,2 | 591,0 | 101,5 | 276 |

Die Dampfdruckmessungen am $S_2Br_2$ (Fig. 10) bestätigen die früheren Beobachtungen (vgl. oben) über die thermische Instabilität dieser Verbindung. Eine Dampfdruckkurve ist nur bis gegen 90° C und 60 mm Hg einigermaßen glatt. In dem zu höheren Drucken gehörigen Temperaturgebiet ist $S_2Br_2$ nicht mehr stabil. Schon von 38° (12 mm) an steigt der Dampf-

druck viel rascher an als vorher; auch beginnt sich der vorher weinrote Dampf dunkler zu färben ($Br_2$). Hier beginnt demnach der Zerfall, worauf auch die zunehmende Streuung der Dampfdruckwerte hinweist. Von etwa 60 mm Druck ab ist zunächst keine konstante Dampftemperatur zu erreichen. Sie sinkt vielmehr dauernd ab und man nähert sich den Dampfdruckwerten des reinen Broms. Gleichzeitig wird beobachtet daß sich der Dampf immer mehr von weinrot nach braunrot verfärbt. Wieweit hier der Dampf $SBr_2$ oder $Br_2$ ist, bleibt offen. Von etwa 120 mm ab zeigt der Dampf wieder konstante Temperaturen, die mit zunehmenden Druck ansteigen. Das Heizbad muß immer höher geheizt werden, damit die Flüssigkeit noch siedet. Von etwa 175° Heizbadtemperatur an wird die Flüssigkeit immer zäher und siedet nur noch schwer.

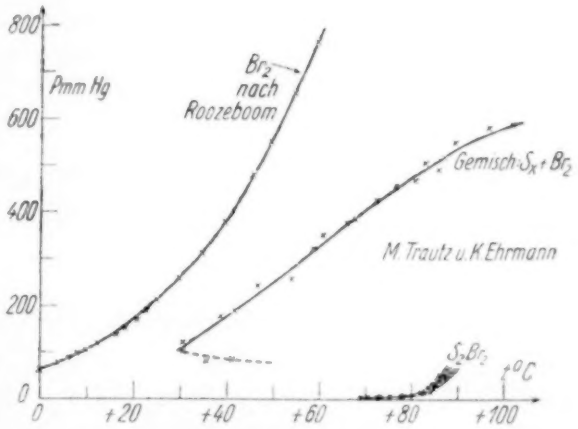



Fig. 10. Dampfdruckmessungen am $S_2Br_2$

Es ist also offenbar so: Bis 90° und 60 mm Hg siedet in der Hauptsache $S_2Br_2$; jedoch schon von mindestens 83° (15 mm) an zeigt die zunehmende Streuung der Dampfdruckwerte und die Verfärbung des Dampfes die beginnende Dissoziation an. In dem zu über 100 mm Hg gehörenden Temperaturgebiet ist der $S_2Br_2$-Dampf zerfallen. Der Schwefel bildet mit dem Rest eine mit steigender Temperatur immer zäher werdende Schmelze, über der ein Dampfdruck herrscht, bis etwa 70° etwa halb so groß wie der von $Br_2$.

Die „Verdampfungswärme“ berechnete sich an zwei Stellen des unteren Kurvenstücks zu 19,8 Cal/Mol und 26,2 Cal/Mol. Aus dem oberen, steileren Stück ergaben sich 43,4 Cal/Mol. Diese Zahlen beweisen, daß es sich schon anfangs um Beteiligung des Zerfalls handelt, so daß der Druck zu steil anwächst, $L$ zu groß wird und mit $T$ wächst (statt zu fallen). Vgl. auch Fig. 11.

Der Schmelzpunkt des $S_2Br_2$ wurde an eingeschmolzenen Proben im Mittel aus 7 Beobachtungen zu $-47{,}14^0$ C ge-

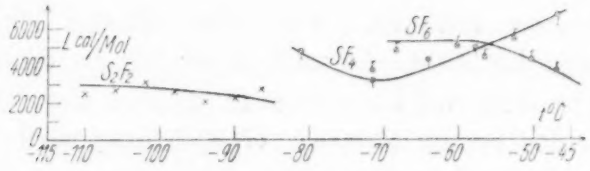



Fig. 11. Verdampfungswärmen der Schwefelfluoride

funden (Ruff $-46{,}0^0$). Beim Gefrieren tritt zum Teil starke Unterkühlung auf.

## VII. Vergleichung der Schwefelfluoride untereinander und mit den übrigen Halogeniden der 6. Gruppe des per. Systems

Von den Fluoriden des 2-, 4- und 6-wertigen Schwefels fallen besonders die Derivate des $S^{VI}$ durch Stabilität und Reaktionsträgheit auf. Beim $SO_2F_2$ ist die Symmetrie nicht mehr so groß wie beim $SF_6$, die Verbindung ist dann auch schon merklich reaktionsfähiger, für ein Säurehalogenid jedoch immer noch abnorm stabil. Beim $SF_6$ scheint die optimale Einhüllung des S-Atoms durch die 6 F erreicht zu sein, wodurch auch seine große Flüchtigkeit, wie die der übrigen Hexafluoride der 6. Gruppe, erklärlich wird:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SF_6$: $-62^0$ | sublimieren | $MoF_6$: $+35^0$ | sieden |
| $SeF_6$: $-39^0$ | | $WoF_6$: $+19{,}5^0$ | |
| $TeF_6$: $-35{,}5^0$ | | $UF_6$: $+56^0$ | |

Bei diesen Verbindungen ist jedoch das Zentralatom schon wieder größer als beim $SF_6$ und die Raumerfüllung daher nicht mehr so gut. Die Verbindungen sind denn auch nicht so stabil wie das $SF_6$ und alle mehr oder weniger leicht hydrolysierbar.

Vom 4-wertigen Schwefel sind $SF_4$ und $SOF_2$ bekannt. Diese Verbindungen sind viel reaktionsfähiger als die der 6-wertigen Stufe. $SF_4$ ist das einzige bekannte Schwefelfluorid, das Hg angreift; Glas wird leicht angegriffen. $H_2O$ zersetzt diese Verbindungen.

Der 2-wertige Schwefel liefert die Verbindungen $SF_2$ und $S_2F_2$, die sehr reaktionsfähig und namentlich gegen $H_2O$ sehr empfindlich sind.

Im Verhältnis zu den übrigen Schwefelhalogeniden sind die Fluoride alle sehr flüchtig. Es fällt auf, daß die Schmelz- und Siedepunkte bei fast allen S–F-Verbindungen größenordnungsmäßig gleich sind, wie folgende Tabelle zeigt (nach Ruff(18)):

| | Schmelzpunkt in °C | Siedepunkt in °C |
|---|---|---|
| $SF_6$ | − 50,8 (unter Druck) | − 63,8 |
| $SF_4$ | −124 | − 40 |
| $SF_2$ | ? | ~ − 35 |
| $S_2F_2$ | −120,5 | − 38,4 |
| $SOF_2$ | −110 | − 30 |
| $SO_2F_2$ | −120 | − 52 |

## VIII. Zusammenfassung

1. Die bisherigen Kenntnisse über Schwefelfluoride und Schwefeloxyfluoride wurden zusammengestellt.

2. Das bestehende Verfahren zur Darstellung von $SO_2F_2$ wurde durch Verwendung von $BaCl_2$ abgeändert. Man erhält so $SO_2F_2$ mit rund 60% Ausbeute.

3. Schmelzpunkt und Siedepunkt des $SO_2F_2$ wurden auf $\pm 1°$ mit den Moissanschen Werten übereinstimmend gefunden. Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen und daraus L zu 4,85 Cal/Mol (Trouton-Konstante: 21,7) berechnet.

4. Es wurde festgestellt, daß $SO_2F_2$ mit wäßriger KOH schneller reagiert, als nach den Literaturangaben anzunehmen war. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Lauge.

5. Die Moissanschen Beobachtungen über die thermische Zersetzbarkeit des $SO_2F_2$ werden bestätigt. Über 420° tritt Reaktion mit dem Glas ein, wobei Schwefeloxyde entstehen. $SF_6$ wurde nicht beobachtet.

6. Bei der Darstellung von $S_2F_2$ aus AgF und S wurden die Angaben von M. Centnerszwer und C. Strenck im wesentlichen bestätigt gefunden. Das Gas enthält noch Beimischungen, von denen es nicht völlig (bis zu ~ 8%) getrennt werden konnte; laut Analyse und Dampfdichte sind diese leichter

und schwefelärmer als $S_2F_2$; es ist nach unseren Erfahrungen als Hauptbeimischung $SF_2$ anzunehmen Centnerszwer allerdings hatte einen kleinen Schwefelüberschuß gefunden. Unser reinstes, nach vielfachem Gefrieren und Fraktionieren abgetrenntes Produkt schmolz bei $-114$ bis $-110°$ und siedete von $-95$ bis $-85°$, enthielt noch 6—10% $SF_2$.

7. Es wurde beobachtet, daß die thermische Zersetzung des $S_2F_2$ bei $+90°$ beginnt und zwischen 200 und 350° lebhaft wird; über 400° werden die Glasgefäße angegriffen. Der Zerfall, sowohl durch reines Erhitzen, als auch im elektrischen Funken, erfolgt unter Volumkontraktion und Ausscheidung von Schwefel. Die gasförmigen Zerfallsprodukte sind z. T. leichter und schwefelärmer als $S_2F_2$ und insoweit als $SF_2$ anzusprechen. Ferner wird eine farblose Flüssigkeit beobachtet, die bei $\sim +30°$ siedet; infolge der geringen Menge konnte sie nicht näher definiert werden, es wird jedoch ein Polythionfluorid darin vermutet. Wie beim $S_2Cl_2$ spielen auch beim Zerfall des $S_2F_2$ Disproportionierungen eine Rolle: einerseits entsteht freier Schwefel und Polythionfluoride, andererseits Polyfluoride ($SF_2$; eventuell noch höhere).

$SF_4$ und $SF_6$ wurden beim Zerfall des $S_2F_2$ aber nicht beobachtet.

8. Allgemeine und chemische Eigenschaften des $S_2F_2$ wurden geprüft und gefunden, daß es ziemlich reaktionsfähig, jedoch weniger angreifbar als $S_2Cl_2$ ist. U. a. wurde seine Oxydierbarkeit verfolgt; sie führt zu $SOF_2$, $SO_2$ und $SO_3$, während $SO_2F_2$ nicht erhalten wurde.

9. Dampfdruckmessungen an $S_2F_2$—$SF_2$-Gemischen zeigten, daß $S_2F_2$ im festen Gebiet einen Umwandlungspunkt hat. Schmelzpunkt und Siedepunkt steigen mit wachsendem $SF_2$-Gehalt. Der Siedepunkt ist hieraus jedoch nicht sicher zu erschließen. Für reines $S_2F_2$ haben wir den von O. Ruff angegebenen Siedepunkt von $-38{,}4°$ als richtiger angenommen.

10. Zu Vergleichszwecken vorgenommene Dampfdruckmessungen an $S_2Br_2$ bewiesen erneut die große Zersetzlichkeit dieser Verbindung. Die Dampfdruckkurve ist dafür nur bis $\sim 85°$ und 50 mm Hg einigermaßen glatt verfolgbar. Dauernd und rasch steigendes L beweist jedoch, daß auch schon vorher die Zersetzung beginnt.

## IX. Literaturverzeichnis


1. O. Ruff, Z. anorg. Chem. **143**, 163 (1925).
2. H. Moissan u. P. Lebeau, Compt. rend. **130**, 865, 984, 1436 (1900).
3. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **21**, 224 (1891).
4. W. C. Schumb u. E. L. Camble, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4302 (1930).
5. Prideaux, Journ. Chem. Soc. **89**, 316 (1906).
6. Prideaux, Proc. Chem. Soc. **22**, 19 (1906).
7. Cuthbertson u. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 406, 411 (1908).
8. Don M. Yost u. H. M. Claussen, Journ. Amer. chem Soc. **55**, 885 (1933).
9. L. O. Brockway u. L. Pauling, Proc. of the Nat. Acad. of Sciences Vol. **19**, No. 1, 68 (1933).
10. Chem. Zentralbl. **1932**, I, 3095.
11. Chem. Zentralbl. **1932**, I, 3477; **1932**, II, 2087.
12. I. Fischer u. W. Jaenckner, Ztschr. angew. Chem. **42**, 810 (1929).
13. Ruff „Fluor" S. 126 (1920).
14. M. Centnerszwer u. C. Strenck, Berl. Ber. **56**, II, 2249 (1923).
15. M. Centnerszwer u. C. Strenck, Berl. Ber. **58**, I, 914 (1925).
16. C. Strenck, Latvijas Univ. Raksti, Chem. Serie I, 233 (1930) (Chem. Zentralbl. **1931**, I, 2596).
17. M. Trautz, Ztschr. Elektrochem. **33**, 113, 127 (1929).
18. O. Ruff, Ztschr. angew. Chem. vom 26. 11. 1933, S. 739.
19. H. Moissan u. P. Lebeau, Compt. rend. **132**, 374 (1901 I).
20. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **26**, 145 (1902).
21. W. Traube, I. Hoerenz u. F. Wunderlich, Berl. Ber. **52**, II, 1272 (1919).
22. Gore, Chem. News **24**, 291 (1871).
23. Ruff u. Thiel, Berl. Ber. **38**, 549 (1905).
24. Thiel, Diss. Berlin 1905.
25. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **26**, 145 (1902).
26. Meslans, Bull. Soc. chim. **15**, 391 (1896).
27. T. E. Thorpe u. W. Kirmann, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 63 (1893).
28. O. Ruff u. J. Braun, Berl. Ber. **47**, I, 646, 656 (1914).
29. I. Meyer u. G. Schramm, Ztschr. anorg. Chem. **206**, H. 1, 24 (1932).
30. Ruff, „Fluor" 26 (1920).
31. W. Traube, Berl. Ber. **46**, III, 2513, 2525 (1913).
32. W. Traube, I. Hoerenz u. F. Wunderlich, Berl. Ber. **52**, II, 1284 (1919).
33. W. Traube u. E. Reubke, Berl. Ber. **54**, I, 1618 (1921).
34. W. Lange, Berl. Ber. **60**, I, 962 (1927).
35. M. Trautz u. H. Acker, Ztschr. Elektroch. **33**, 113, 127 (1929).
36. M. Trautz u. A. W. Rick, Ztschr. Elektroch. **33**, 113, 127 (1929).
37. M. Trautz u. A. Hoffmann, Ztschr. Elektroch. **33**, 113, 127 (1929).
38. Aten, Ztschr. phys. Chem. **54**, 47 (1906).
39. T. M. Lowry, Ztschr. Elektrochem. **36**, 733 (1930).

40. Truchot, Compt. rend. **98**, 8211 (1884).
41. Vanino, Präp. Chem. **1**, 294.
42. Literatur: Abegg, IV, **1**, 1, 303/305.
43. A. Besson u. L. Fournier, Compt. rend. **150**, 1752 (1910): Abegg, IV, **1**, 1, 292/293.
44. L. Carius, Ann. Chem. **106**, 291 (1858).
45. H. Cordes u. P. W. Schenk, Ztschr. anorg. Chem. **211**, 50 (1933).
46. H. Cordes u. P. W. Schenk, Ztschr. anorg. Chem. **214**, 33 (1933).
47. Neumann u. Fuchs, Ztschr. angew. Chem. 13 (1925).
48. Pfaundler, Gmelin-Krauth I, **2**, 37 (1909).
49. H. Moissan, Compt. rend. **130**, 622 (1900).
50. Ruff u. Bahlau, Berl. Ber. **51**, 1752 (1918).
51. Gmelin, Bd. Fluor (1926).
52. Ruff u. Heinzelmann, Ztschr. anorg. Chem. **72**, 63 (1911).
53. Ruff u. Schiller, Ztschr. anorg. Chem. **72**, 329 (1911).
54. Ruff u. Tschirsch, Berl. Ber. **46**, 929 (1913).
55. Ruff, „Fluor" 54/55 (1920).
56. Ruff, Ztschr. anorg. Chem. **98**, 27 (1916).
57. Balard, Ann. chim. phys. **32**, 737.
58. Rose, Pogg. Ann. **27**, 211.
59. Hannay, Journ. Chem. Soc., London (2) **2**, 823.
60. Muir, Journ. Chem. Soc., London (2) **13**, 845.
61. Michaelis, Jen. Ztschr. **6**, 297.
62. Ogier, Compt. rend. **92**, 923.
63. Ruff u. Winterfeld, Berl. Ber. **36**, II, 2437 (1903).
64. M. Trautz u. A. v. Dechend, Ztschr. Elektrochem. **14**, 272 (1908).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

# Die Verseifung des Benzils

## Positivierte H-Atome, VIII[1])

Von **W. Dilthey** und **P. Scheidt**

(Eingegangen am 3. Januar 1935)

Bei einem Kondensationsversuch von Benzil mit Benzylcyanid mittels Alkalis zum Zwecke der Herstellung tieffarbiger Fünfringketone wurden als Reaktionsprodukte nur Benzoesäure und $\alpha$-Phenylzimtsäurenitril erhalten.

Es hatte also eine Spaltung des Benzils zwischen den CO-Gruppen stattgefunden, und zwar konnte festgestellt werden, daß die Spaltung eine hydrolytische war. Verwendet man nämlich bei dem Versuch ganz trockne Materialien, kein alkoholisches Natron sondern Natriumalkoholat, nimmt auch möglichst absoluten Alkohol, so tritt die Reaktion nicht ein[2]). Es muß vielmehr etwas Wasser zugegen sein in einer Menge, die dem Wassergehalt des gewöhnlichen Alkohols (4—5%) entspricht, sowie alkoholisches Natriumhydroxyd und nicht Natriummethylat. Die Ausbeute an Phenylzimtsäurenitril und Benzoesäure ist alsdann quantitativ.

Das Resultat der Reaktion besteht also letzten Endes in einer Verseifung des Benzils in Benzaldehyd und Benzoesäure:

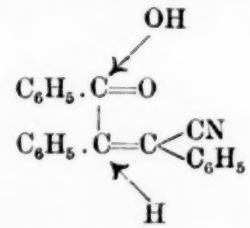
$$\text{I} \quad C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5CHO + C_6H_5COOH$$

Nun ist aber als Verseifungsprodukt von Benzil mit alkoholischem Kali bisher hauptsächlich Benzilsäure erhalten worden. Es schien daher zunächst bedenklich in vorliegendem Falle als primäre Reaktion die Verseifung nach Schema I anzunehmen. Vielmehr drängte sich die Meinung auf, es möchte sich zwischen Benzil und Benzylcyanid zunächst ein einseitiges

[1]) VII. Mitteilung: Dies. Journ. **133**, 220 (1932).

[2]) Vgl. auch G. Scheuing, Ber. **57**, 1963 (1924).

Kondensationsprodukt A) bilden, das dann mit Wasser zu Benzoesäure und Phenylzimtsäurenitril verseift würde.

A) 

Ein solches Kondensationsprodukt versuchte ich durch anhaltendes Kochen der Komponenten in Benzol, Ligroin, Xylol mit Phosphorpentoxyd zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Nachdem auch direktes Erhitzen von Benzil und Benzylcyanid mit Phosphorpentoxyd im Einschlußrohr auf 120—140°, unverändertes Benzil zurücklieferte, mußte angenommen werden, daß ein solches Kondensationsprodukt nur sehr schwierig sich bildet, und daher als Zwischenprodukt der Reaktion nicht in Frage kommt.

Nachdem die unwahrscheinliche Vorstellung, es möchte sich bei der Reaktion zunächst Benzilsäure bilden und dann von dieser aus die Bildung von Benzoesäure und Phenylzimtsäurenitril erfolgen, dadurch widerlegt war, daß Benzilsäure beim Kochen mit Benzylcyanid in alkoholisch-alkalischer Lösung nicht reagierte, mußte nun doch die Annahme gemacht werden, daß die direkte Verseifung zu Benzaldehyd und Benzoesäure nach I die Primärreaktion ist. Denn Benzaldehyd gibt unter den Versuchsbedingungen mit Benzylcyanid leicht und quantitativ $\alpha$-Phenylzimtsäurenitril[1]).

Da, wie ausdrücklich durch Versuche bestätigt wurde, unter den gleichen Versuchsbedingungen[2]), aber bei Abwesenheit von Benzylcyanid, lediglich Benzilsäure als Verseifungsprodukt des Benzils erhalten wird, konnte die Umsteuerung der Reaktion im Sinne der Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure nach I nur dem Benzylcyanid zugeschrieben werden.

---

[1]) Vgl. auch V. Meyer u. H. Frost, Ann. Chem. **250**, 124, 157 (1888).

[2]) Die Versuchsbedingungen waren durchweg folgende: 2,1 g Benzil (1 Mol.), 15 ccm gewöhnliches Methanol, 5 ccm einer methylalkoholischen Ätznatronlösung (bereitet aus 5 g NaOH und 35—40 ccm Methanol), dazu jeweilige Zusätze. Dauer des Siedens 45 Minuten. Vgl. P. Scheidt, Diss. Bonn 1934.

In diesem Stadium der Untersuchung erinnerte man sich einer alten, auf Friederich Jourdan zurückgehenden Arbeit[1], nach der Benzil in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcyanid zu Benzaldehyd und Benzoesäure, bzw. deren Ester gespalten wird. Diese Angabe wurde durchaus bestätigt — es genügen ganz geringe Mengen Cyankaliums, um Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure unter den von uns eingehaltenen Bedingungen (vgl. weiter unten) zu verseifen[2]. — Jourdan, dessen Untersuchung auf Anregung von E. Fischer ausgeführt wurde, hat angenommen, daß hier eine Wirksamkeit des CN-Ions vorliege. Dann müßten auch andere Cyanide diese Reaktion geben. Ausdrücklich bestätigt wurde dies von uns beim Zinkcyanid. Komplexgebundenes Cyan, wie im Ferro- und Ferricyankalium, vermag jedoch nicht die Benzilsäurebildung zu verhindern. Auch in Anwesenheit von Cyanationen, Kaliumrhodanid und Alkalisulfiden verseift sich Benzil nicht zu Benzaldehyd und Benzoesäure, sondern zu Benzilsäure.

Auf der anderen Seite konnten aber mehrere organische Nitrile aufgefunden werden, die genau so reagierten wie Benzyl- und Kaliumcyanid. Zunächst ist dies der Fall beim Acetonitril und Propionitril, letzteres gab $\alpha$-Methylzimtsäure:

$$C_6H_5.\underset{H}{C}=\underset{CH_3}{C}.COOH,$$

ferner bei den Estern der Cyanessigsäure, die als Reaktionsprodukte $\alpha$-Cyanzimtsäure lieferten:

$$C_6H_5.\underset{H}{C}=\underset{CN}{C}.COOH$$

Auch $\alpha$-Phenylzimtsäurenitril selbst als Zusatz in geringer Menge gab ebenfalls Benzoesäure, wenn auch hier die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure noch geringe Mengen Benzilsäure anzeigte. Von aromatischen Nitrilen wurden Benzonitril und Tolunitril untersucht. Unser Benzonitril lieferte glatt Benzaldehyd und Benzoesäure, ein anscheinend besonders wichtiges Resultat, während Tolunitril keine Benzoesäure ergab.

---

[1] Friederich Jourdan, Ber. **16**, 658 (1883).

[2] Vgl. auch H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb, dies. Journ. [2] **141** 29 (1934), die aus Benzil mit KCN und Ammoncarbonat dasselbe Hydantoin erhielten wie aus Benzaldehyd.

Dieser merkwürdige, widerspruchsvolle Befund klärte sich dadurch scheinbar auf, daß als Reaktionsprodukt p-Toluylsäureamid gefunden wurde. Offenbar ist p-Tolunitril ein rasch zum Säureamid verseifbares Nitril; und Säureamide reagieren nicht wie die Nitrile, was experimentell beim Phenylacetamid und Benzamid festgestellt wurde.

Die einfachste Erklärung für die analoge Wirksamkeit der organischen Nitrile und der Cyanide (KCN, $Zn(CN)_2$) wäre nun gegeben, wenn man annähme, daß diese organischen Nitrile unter dem Einfluß des alkoholischen Alkalis geringe Mengen Alkalicyanid bilden, die alsdann die Beeinflussung der Verseifung im Sinne von I bewirken.

Allein diese Annahme wäre wohl sehr unwahrscheinlich im Falle des Benzonitrils, das unter den Versuchsbedingungen nicht in Phenol und Kaliumcyanid spaltbar ist. Um dies sicher festzustellen, wurde Benzonitril zunächst unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen, dann unter erheblich schärferen Bedingungen (6-stündiges Kochen mit alkoholischem Alkali) behandelt. In keinem Falle zeigten nach sachgemäßer Aufarbeitung weder die Berliner-Blau-Reaktion noch die Guajacreaktion einwandfrei Cyanionen an.

Um ganz sicher zu gehen, daß auch bei Gegenwart von Benzil keine Abspaltung von CN-Ion aus dem Benzonitril eintritt, wurden nach einer wohlgelungenen Spaltung von 2,1 g Benzil mit 1,0 g Benzonitril die nach Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasser gesammelten und konz. wäßrigen Mutterlaugen auf Cyan–Ionen-Gehalt geprüft; jedoch war das Ergebnis negativ.

Es zeigte sich ferner, daß auch Benzylcyanid unter den Versuchsbedingungen, d. h. beim 45 Minuten langen Kochen von 3 g Benzylcyanid mit methylalkoholischem Natron, nicht so viel Cyanionen abspaltet, daß sie durch die Berliner-Blau- oder Guajac-Reaktion leicht hätten nachgewiesen werden können. Wohl aber gelang dieser Nachweis gut und deutlich, als 3 g Benzylcyanid 20 Stunden mit methylalkoholischem Natron gekocht worden waren.

Damit war nun zwar gezeigt, daß Benzylcyanid in alkoholischer, alkalischer Lösung schließlich doch Cyanionen abspaltet, eine Erklärung lag hierin aber nicht, einmal wegen

des Verhaltens des Benzonitrils und dann wegen einer dritten auftauchenden Komplikation: Phenylessigsäure unter den gleichen Bedingungen mit Benzil in Reaktion gebracht, lieferte Phenylzimtsäure, hatte also gleichfalls das Benzil vorher in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten. Infolge des sich hier auftuenden Widerspruchs wurde zunächst die Phenylessigsäure auf Reinheit untersucht.

Die angewandte Phenylessigsäure war nach dem üblichen Verfahren durch Verseifung von Benzylcyanid bereitet und dann aus Wasser mehrmals bei einem Schmp. von 76° umkrystallisiert worden. Trotzdem muß sie noch Spuren Benzylcyanid enthalten haben, denn nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther verlor sich die Benzaldehyd–Benzoesäure-Spaltung vollständig und es trat die Benzilsäureumlagerung an ihre Stelle! Hiermit ergaben sich somit zwei Feststellungen: 1. Die Benzoesäurespaltung des Benzils bleibt an das Vorhandensein von Cyangruppen gebunden. 2. Blausäuremengen, die mit Ferro- und Ferrisalzen und auch durch die noch empfindlichere Guajacharzreaktion nicht mehr nachgewiesen werden können, sind noch in der Lage, Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure zu spalten. Ein Resultat, daß bei der Empfindlichkeit der angewandten Proben immerhin zu denken gab und die Anregung bot, die nicht verseifbaren Nitrile, die eine positive Benzoesäurespaltung ergeben hatten, wie besonders Benzonitril nochmals einer Prüfung auf Reinheit zu unterziehen.

Das Benzonitril, welches Benzoesäurespaltung bewirkt hatte, war aus diazotiertem Anilin mit Kaliumcyanid nach bekanntem Verfahren hergestellt worden und zeigte den richtigen Sdp. von 186°. Es wurde nun noch 3-mal rektifiziert und dann wieder mit Benzil in Reaktion gebracht. Diesmal wurde nur Benzilsäure erhalten!

Damit ist nun der Beweis geführt, daß die Benzaldehyd–Benzoesäure-Spaltung durch das Vorhandensein äußerst geringer Mengen Cyanionen herbeigeführt wird. Aliphatische Nitrile spalten beim Kochen mit Alkalien diese Spuren Blausäure ab und geben daher mit Benzil Benzoesäure und Benzaldehyd. Aromatisch gebundene Nitrile geben, wenn ganz rein, die Reaktion nicht, spalten somit auch nicht Spuren von Cyanionen ab!

Es ist auffällig wie ausschließlich die Reaktion verläuft. Bei Gegenwart von Cyanionen bildet sich nur Benzoesäure; Benzilsäure tritt auch nicht in Spuren auf. Hierfür ist das gänzliche Ausbleiben der Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure, die geringe Spuren Benzilsäure erkennen läßt, beweisend. Einen solch scharfen Nachweis für geringe Mengen Benzoesäure neben Benzilsäure haben wir nicht, aber bei der Benzilsäureverseifung des Benzils ist die Ausbeute an Benzilsäure und ihre Reinheit, z. B. der Schmelzpunkt, so, daß keine wesentlichen Mengen Benzoesäure nebenher entstanden sein können[1]).

Wenn trotzdem einige von Cyanionen freie aliphatische Nitrile bei der beschriebenen Behandlungsweise beide Säuren nebeneinander gaben, dürfte dies seinen Grund darin haben, daß bei Beginn der Umsetzung die Benzilsäureverseifung eintritt, die durch das bei weiterem Kochen sich abspaltende Cyanion in die Benzoesäureverseifung umgesteuert wird.

Nachdem erkannt worden war, daß nur ganz geringe Mengen an Cyanionen die Verseifung des Benzils entscheidend beeinflussen, lag es nahe, die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion zu ermitteln. Es ergab sich, daß bei einer Cyanionen-Konzentration von 1 : 800000 die Spaltung zu Benzaldehyd und Benzoesäure noch quantitativ erfolgte! Die Wirksamkeitsgrenze des Cyanions wurde praktisch nicht festgestellt. Bei einer Konzentration von 1 : 3200000 trat noch hauptsächlich Benzoesäure auf, die dann aber nicht mehr ganz frei von Benzilsäure war, wie eine Blaßrosafärbung mit Schwefelsäure zeigte. Allerdings liegt diese Empfindlichkeit nicht über derjenigen so scharfer Farbreaktionen, wie sie als Tüpfelreaktionen bekannt sind (Feigl). Aber sie liegt doch innerhalb dieser Größenordnung und ist jedenfalls als ganz unerwartet groß zu bezeichnen. Die Reaktion ist so spezifisch für Cyanionen, daß sie direkt als Nachweis für diese gelten kann.

Bereits Jourdan hat vermerkt, daß die Wirksamkeit des Cyanions in so geringer Konzentration noch vorhanden sei, daß die Reaktion an katalytische, enzymatische Prozesse erinnere. Er konnte nämlich zeigen, daß 20 g Benzil noch mit

---

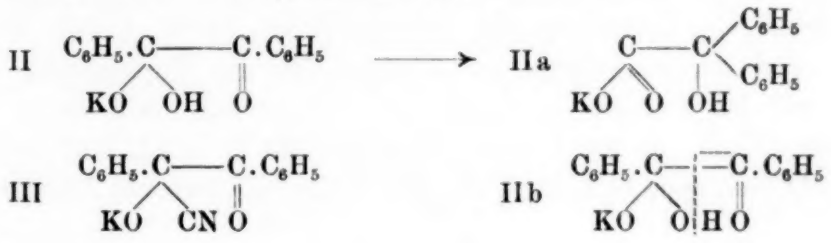
[1]) Vor der Prüfung auf Reinheit wurden die Rohsäuren oder ihr Gemisch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

$^1/_{50}$ ihrer Gewichtsmenge an Cyankalium quantitativ in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten werden, sofern man dafür sorgt, daß die Reaktionsmischung alkalisch bleibt; freie Blausäure habe diesen Einfluß nicht, sondern wirke erst, wenn sie Ammoniak abspalte. [Die Versuche von A. Michael[1]) sind mit so großen Mengen Cyankaliums oder unter solchen Versuchsbedingungen (konzentrierte, wasserfreie Blausäure im Rohr bei 200°) vorgenommen worden, daß sie weder einen Anhaltspunkt für die katalytische Wirkung geben, noch auch den sicheren Schluß zulassen, daß nicht Cyanion das wirksame Agens ist.]

Die Cyan-Ion-Konzentration in der Reaktionslösung beträgt bei Jourdan schätzungsweise 1:250, ein Verhältnis, das auf den 12000. Teil verringert werden konnte (1:3200000). Dadurch wird die rein katalytische Wirkung unterstrichen und sichergestellt.

Was den Reaktionsmechanismus der Umsteuerung durch Cyankalium angeht, so kann aus den vorliegenden Versuchen der Schluß gezogen werden, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von Cyanionen mit Benzil soviel größer ist als die von KOH bzw. HOH, daß letztere die Stelle am Benzil, an der sie zur Benzilsäureumlagerung angreifen müßten, blockiert finden.

Nun hat G. Scheuing[2]) zeigen können, daß Benzil befähigt ist, eine Molekel KOH zu addieren und daß dieses Additionsprodukt die Benzilsäureumlagerung erleidet. Gibt man diesem Addukt nach Scheuing die Formel II und nimmt mit ihm an, daß die Stabilisierung zur Benzilsäure IIa durch Wanderung von H und $C_6H_5$ an die Carbonylgruppe erfolgt, so wird plausibel, weshalb das angenommene Addukt mit Kaliumcyanid III diese Umlagerung nicht erleidet.



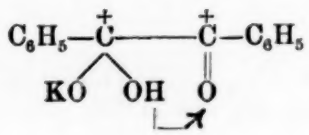

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **7**, 190 (1886); **42**, 787 (1920).
[2]) G. Scheuing, Ber. **56**, 252 (1923); **57**, 1963 (1924).

Diese Erklärung ist ausreichend für den Beginn der verschiedenartigen Umsetzung, für den weiteren Verlauf bedarf sie einer Erweiterung. Man fragt sich, weshalb stabilisiert sich II nicht im Sinne von IIb unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure, und wie kommt es, daß letztere beiden aus III so glatt entstehen? Denn gerade das Addukt II sollte, wenn H wandert, seine Stabilisierung im Sinne von IIb, d. h, unter Benzaldehyd- und Benzoesäurebildung finden, was aber nicht, oder höchstens in geringem Ausmaße geschieht (wenn die Angaben über Mengen von Benzoesäure, die bei der Benzilsäureumlagerung entstehen, auseinandergehen, so kann das daran liegen, daß geringste Spuren Kaliumcyanid, die von der Benzoindarstellung noch am Benzil haften, für mitgebildete Benzoesäure verantwortlich sind).

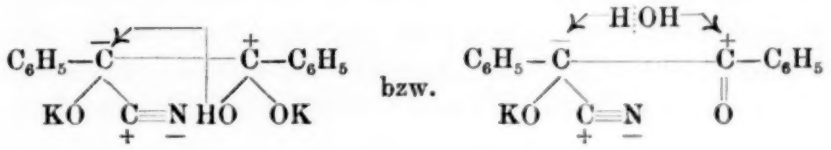
Auf der anderen Seite könnte aus dem hypothetischen Addukt III niemals direkt Benzaldehyd und Benzoesäure entstehen, was aber im Versuch sofort geschieht. Hierfür eine Erklärung zu geben, ist wohl nur möglich unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß für die Erzielung der Verseifungsprodukte von III das Eingreifen einer zweiten Molekel KOH bzw. HOH unerläßlich ist.

Obwohl es keine Schwierigkeiten bereitet, auch mit Verwendung von zwei Molekeln Alkali bei II—IIa, bzw. je einer Molekel Kaliumcyanid und KOH bei III über ein Oxidozwischenprodukt hinweg den zwangsläufig verschiedenen Ablauf der beiden Reaktionen an Hand von Formeln anschaulich zu machen, sei jedoch hierauf verzichtet, weil letzten Endes die Frage beantwortet werden muß, warum III durch Wasser zu Benzaldehyd und Benzoesäure verseift wird, II aber nicht. Die Einführung einer zweiten Molekel Alkali oder Wasser in II oder III beeinflußt die Beantwortung dieser Frage nicht.

Bei der Verseifung mit Wasser (für die Umlagerung von II gilt im Prinzip dasselbe) ist erforderlich, daß eines der beiden C-Atome der Carbonylgruppen ein H-Atom, das andere eine OH-Gruppe aufnimmt. Da jedoch Benzil, sowie ein Addukt II,

II 

zwei Carbonyl-C-Atome besitzt, die kräftig positiviert sind, besteht für die Aufnahme von Wasserstoff am C keine Neigung; dieser muß vielmehr an den Sauerstoff der Carbonylgruppe herangehen, womit die eigentliche Benzilumlagerung eingeleitet wird. Bei III ist jedoch das die CN-Gruppe tragende C-Atom durch diese so weitgehend negativiert, daß Aufnahmefähigkeit




für Wasserstoff vorhanden ist und bei gleichzeitiger Aufnahmefähigkeit von OH- am anderen C-Atom die Verseifung zu Benzaldehyd und Benzoesäure und Wiederabspaltung von CN-Ion gesichert ist. Diese ganze Reaktionsfolge müßte schneller verlaufen, als die einmalige Addition von einer Molekel KOH an Benzil!

Diese theoretische Deutung, die von der naheliegenden, aber nicht bewiesenen Annahme ausgeht, daß das Scheuingsche Addukt Zwischenprodukt der Reaktion sei, ist selbstredend nur als eine der Erklärungsmöglichkeiten anzusehen. Es ist ja überhaupt merkwürdig, daß man scheinbar genötigt ist die Benzilsäureumlagerung als die normale Erscheinung, die Verseifung zu Benzaldehyd-Benzoesäure aber als anormal zu betrachten, die erst durch den Katalysator CN-Ion herbeigeführt wird. Sind aber überhaupt bei diesen Reaktionen katalytische Einflüsse bestimmend, so könnte, worauf Herr cand. chem. Pütter hinwies, die Benzilsäureumlagerung durch einen unbemerk- und unvermeidbaren Katalysator (Schwermetall K?) ausgelöst werden, welcher durch Cyanionen „vergiftet" würde. Ihn durch Indizien nachzuweisen gelang aber bisher nicht, denn weder Rhodanide noch Sulfide übten eine dem CN′ analoge Wirkung aus.

Es wurde nun versucht, die Reaktion auf andere 1,2-Diketone zu übertragen. Dabei zeigte sich, daß folgende im gleichen Sinne reagierten: 4-Methoxybenzil, Dibiphenylbenzil, 4,4′-Dibrombenzil. — 4-Methoxybenzil ergab glatt Phenylzimtsäurenitril und Anissäure. — Beim Dibiphenylbenzil wurde die Biphenyl-4-carbonsäure, bei Dibrombenzil die 4-Brombenzoe-

säure einwandfrei erhalten, während die entsprechenden Nitrile nicht isoliert wurden.

Die Hoffnung, nach dieser Methode ganz allgemein 1,2-Diketone spalten zu können bestätigte sich nicht, denn Diacetyl ergab ein ganz undurchsichtiges Resultat, Phenanthrenchinon tritt zwar mit Benzylcyanid leicht in Reaktion, jedoch konnte das komplizierte Reaktionsprodukt noch nicht aufgeklärt werden, und Campherchinon ergab das bereits beschriebene normale Kondensationsprodukt 1 : 1 an einer CO-Gruppe (die zweite ist nicht in Reaktion zu bringen). Auch Acenaphthenchinon reagierte ebenfalls leicht im Verhältnis 1 : 1 ohne jede Aufspaltung, es entstanden zwei stereoisomere Nitrile, die später näher beschrieben werden sollen.

# Über γ-Trimethylentrisulfid-Perchlorat, II

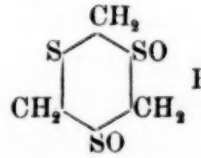
Von **O. Hinsberg**-Freiburg i. B.

(Eingegangen am 7. Januar 1935)

In der ersten Abhandlung[1]) wurde eine Verbindung vom Schmp. 37° beschrieben, die durch Erwärmen des γ-Perchlorates mit Eisessig und Natriumacetat hergestellt war. Die Analysenzahlen ließen die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_{10}O_2S$ und $C_6H_{12}O_2S$. Neuerdings mit sorgfältig umkrystallisierter Substanz ausgeführte Analysen haben nun ergeben, daß ohne Zweifel 12 H-Atome — nicht 10 — im Molekül vorhanden sind. Die Struktur der Verbindung kann also nicht durch die in der ersten Abhandlung vorgeschlagene Formel I ausgedrückt werden, sehr wahrscheinlich hat sie die Struktur II.

I $S(CH_2S{-}COCH_3)_2$ II $S(CH_2{-}S.COCH_3)(CH_2{-}S.CH_2OCH_3)$

III $S(CH_2{-}S.CH_2{-}S{-}CH_3)_2$ IV $S(CH_2{-}SOH)(CH_2{-}S{-}CH_3)$

V  $HClO_4$

Der Mechanismus der Reaktion wäre dann der folgende: Zunächst erfolgt Acetolyse des Ringes $C_3H_6S_3$. Die Acetylgruppe tritt dabei an das S-Atom, denn nach der Verseifung mit alkalischer Kalilauge läßt sich die Mercaptangruppe vermittelst der Bleireaktion nachweisen. Die bei der Ringaufspaltung entstandene $CH_2OH$-Gruppe wird an der zweiten Phase der Reaktion methyliert, wobei als methylierendes Agens in-

[1]) Dies. Journ. [2] **138**, 207 (1933).

folge einer Nebenreaktion auftretende $CH_2$-Gruppen oder $CH_2O$-Moleküle einwirken.

In der ersten Abhandlung wurde ferner eine Verbindung vom Schmp. 93° erwähnt, die neben anderen Produkten beim Behandeln des Perchlorats vom Zersp. 138° mit alkoholischem Kali entsteht. Nach neueren Analysen der Verbindung und des zugehörigen Sulfons kommt ihr die Formel $C_6H_{14}S_5$ und die Struktur III zu.

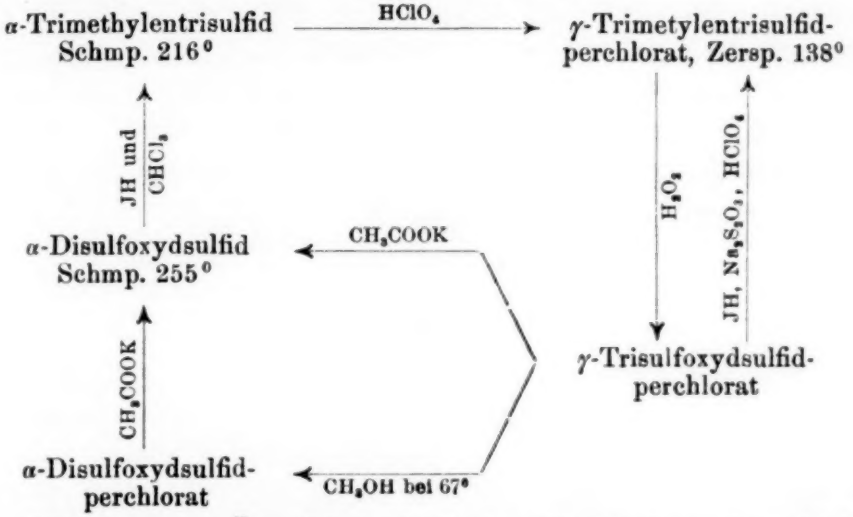
Es darf angenommen werden, daß bei der Einwirkung des alkoholischen Kali der Ring $C_3H_6S_3$ zunächst unter Wasseraufnahme zu einer Verbindung von der Form IV aufgespalten wird. 2 Mol. dieser treten dann in der zweiten Phase der Reaktion unter Abspaltung von $H_2SO_2$ zu III zusammen.

Behandelt man das Perchlorat vom Zersp. 138° mit etwas mehr als 2 Mol. $H_2O_2$ in Eisessig bei Raumtemperatur, so geht es in das Perchlorat eines Disulfoxydsulfids $C_3H_6S_3O_2$, $HClO_4$ V über. Die Verbindung gehört noch der $\gamma$-Reihe an, denn sie wird beim Behandeln mit konz. JH in ein Jodid $(C_3H_6S_3)_2J_5$ übergeführt, das seinerseits bei der Einwirkung von Natriumthiosulfatlösung in ein Jodhydrat $C_3H_6S_3.JH.CH_3OH$ übergeht. Dieses wird nun beim Behandeln mit Überchlorsäure in verdünnter alkoholischer Lösung in das Ausgangsprodukt vom Zersp. 138° zurückverwandelt.

Erwärmt man das Perchlorat des $\gamma$-Disulfoxyds einige Minuten mit Methanol zum Sieden, so geht es in ein Krystallpulver über, das sich äußerlich kaum von der Ausgangsverbindung unterscheidet. Trotzdem ist eine Umlagerung eingetreten. Das neue Produkt gehört nicht mehr der $\gamma$-Reihe an; es besteht aus dem Disulfoxydsulfid-Perchlorat der $\alpha$-Reihe, denn bei der Reduktion mit konz. JH entsteht glatt das $\beta$-Trimethylentrisulfid vom Schmp. 247°, welches durch Umlösen aus Chloroform in das $\alpha$-Trisulfid vom Schmp. 216° übergeht[1]). Dieses Dioxyd der $\alpha$-Reihe läßt sich leicht isolieren, wenn man das zugehörige Perchlorat mit Kaliumacetat umsetzt. Es schmilzt bei 255° u. Zers. und geht unter der Einwirkung von 1 Mol. $H_2O_2$ in das Trimethylentrisulfoxyd vom Zersp. 270° über[2]). Durch konz. JH wird es zu dem ebengenannten $\beta$-Trimethylentrisulfid vom Schmp. 247° reduziert.

[1]) Dies. Journ. 88, 50 (1913). [2]) Dies. Journ. 85, 340 (1912).

Das entsprechende Disulfoxydsulfid der γ-Reihe läßt sich nicht aus seinem Perchlorat isolieren; man erhält stets die Verbindung der α-Reihe vom Schmp. 255°.




Diese leichte Überführbarkeit einer Verbindung der γ-Reihe in die entsprechende der α-Reihe ist von theoretischem Interesse; sie ist eine neue Stütze für die hier vertretene Ansicht, daß α-Trimethylentrisulfid und das nur in Form seiner Salze bekannte γ-Trimethylentrisulfid bei gleicher Struktur durch S-Isomerie verbunden sind. Freilich ergeben die bisher erhaltenen Resultate eine große Wahrscheinlichkeit für diese Anschauung, aber noch keine volle Gewißheit. Diese wird erst zu erlangen sein durch Darstellung und nähere Prüfung der γ-Verbindung aus ihren Salzen.

## Beschreibung der Versuche

### Dimethyläther des Dimercaptotetramethylentrisulfids $C_6H_{14}S_5$ (III)

6 g Perchlorat vom Schmp. 138° werden in Methanol warm gelöst mit methylalkoholischem Kali (entsprechend 4 g Ätzkali) versetzt. Man erwärmt kurz zum Sieden, wobei sich $KClO_4$ abscheidet. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt. Der Niederschlag ergibt nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und mehrfachem Krystallisieren aus Methanol und Essigsäure farblose Blättchen vom Schmp. 93°, die mäßig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser sind. Die Verbindung ist

recht beständig; sie wird durch Essigsäureanhydrid auch in der Wärme nicht verändert, ebensowenig durch Behandeln mit Zinkstaub, Essigsäure und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Ausbeute 20—30% der angewandten Substanzmenge. In den Mutterlaugen der Verbindung befindet sich ein Substanzgemisch, das bei ungefähr 50° schmilzt und noch nicht näher untersucht ist.

4,515, 4,41 mg Subst.: 4,88, 4,755 mg $CO_2$, 2,25, 2,22 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{14}S_5$ | Ber. C 29,26 | H 5,69 | |
| | Gef. „ 29,03, 29,38 | „ 5,55, 5,59 | |

### Sulfon, $C_6H_{14}S_5O_{10}$

2 g der Verbindung $C_6H_{14}S_5$ werden mit 12 ccm $H_2O_2$ (30%) und 30 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Man läßt die Mischung 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann 6 Stunden auf dem Wasserbad. Nun läßt man erkalten, gießt die über die abgeschiedenen Kryställchen stehende Flüssigkeit ab und erwärmt weiter unter Hinzufügung von noch einigen Kubikzentimetern $H_2O_2$ und Essigsäureanhydrid. Nach 6 Stunden wird dann mit Wasser verdünnt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 3 mal aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so Kryställchen vom Schmp. 257°, die kaum löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser sind. Aus seiner Auflösung in verdünnter Natronlauge wird das Sulfon durch HCl unverändert ausgefällt.

4,69 mg Subst.: 3,05 mg $CO_2$, 1,46 mg $H_2O$. — 19,14 mg Subst.: 55,43 mg $BaSO_4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{14}S_5O_{10}$ | Ber. C 17,33 | H 3,3 | S 39,41 |
| | Gef. „ 17,72 | „ 3,46 | „ 39,80 |

### Perchlorat des $\gamma$-Trimethylendisulfoxydsulfids, $C_3H_6S_3O_2$, $HClO_4$

10 g des Perchlorats vom Zersp. 138° werden unter Hinzufügung von 13 ccm $H_2O_2$ (30%) mit Eisessig übergossen. Man läßt unter öfterem Umrühren 8 Tage bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann ab und wäscht mit Eisessig aus. Ausbeute 11 g. Das so erhaltene Krystallmehl ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in warmem Wasser. Es wird aber beim Erwärmen mit Lösungsmitteln rasch verändert

durch Übergang in Verbindungen der α-Reihe. Bei etwa 150° explodierte die Verbindung heftig [1]). Übergießt man die trockne Substanz mit konz. wäßrigem Ammoniak, so bildet sich eine gallertartige voluminöse Masse, die in Wasser und Alkohol kaum löslich ist. Die analoge Verbindung der α-Reihe zeigt diese Reaktion nicht.

Zur Analyse diente das Rohprodukt. Die Fällung der Überchlorsäure erfolgte mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge, in welcher $KClO_4$ etwas löslich ist. Die Analyse ergibt daher nur einen Annäherungswert.

0,105 g Subst.: 0,0523 g $KClO_4$.
$C_3H_6S_3O_2$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 37,45 Gef. $HClO_4$ 36,11

### Jodid γ, $(C_3H_6S_3)_2J_5$

5 g des eben beschriebenen Perchlorats werden in 5 ccm JH (D. 1,96) eingetragen. Man läßt 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen, verdünnt mit Wasser und filtriert. Dann wird einigemal aus Methanol-Aceton umkrystallisiert. Man erhält braunglänzende Blättchen vom Schmp. 112°, die schwer löslich in Methanol, leicht löslich in Aceton sind.

0,0971 g Subst.: 0,1238 g AgJ.
$(C_3H_6S_3)_2J_5$ Ber. J 69,72 Gef. J 69,20

### Jodhydrat γ, $C_3H_6S_3.JH.CH_3OH$

Einige Gramm des Jodids werden im Mörser mit einer wäßrigen Lösung von $Na_2S_2O_3$ verrieben bis die Färbung von Braunrot in Hellgelb übergegangen ist. Nun filtriert man ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol und Wasser um. Man erhält so schwach gelb gefärbte gestreckte Prismen vom Zersp. 121°. Das Jodhydrat ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Methanol. Beim längeren Erwärmen auf 100° tritt völlige Zersetzung unter Entweichen von JH und Bildung einer gelben sehr schwer löslichen Substanz ein [2]). Das Salz enthält 1 Mol. Methylalkohol, der

[1]) Bei einem Versuch, den Schmelzpunkt der Verbindung zu bestimmen, explodierte die Substanz im Schmelzröhrchen und zertrümmerte dabei den Apparat vollständig.

[2]) Auch beim Aufbewahren bei Raumtemperatur verändert sich die Verbindung leicht.

ziemlich fest gebunden ist, denn er wird beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht abgespalten.

Zur Überführung in das $\gamma$-Perchlorat $(C_3H_6S_3)_3(HClO_4)_2$ vom Zersp. 138° löst man 0,5 g Substanz in verdünntem Methanol bei 40° und fügt zu der noch warmen Lösung einige Tropfen $HClO_4$ (70%ig). Beim Erkalten scheiden sich die charakteristischen Prismen des Perchlorats ab.

4,89 mg Subst.: 3,11 mg $CO_2$, 1,515 mg $H_2O$. — 0,103 g Subst.: 0,082 g AgJ. — 0,0508 g Subst.: 0,1233 g $BaSO_4$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_{11}OS_3J$ | Ber. C 16,11 | H 3,7 | S 32,22 | J 42,62 |
| | Gef. „ 16,91 | „ 3,44 | „ 33,28 | „ 43,21 |

### Perchlorat des $\alpha$-Trimetylendisulfoxydsulfids, $(C_3H_6S_3O_2)_2HClO_4$

10 g der $\gamma$-Sulfoxydsulfid-Perchlorats werden mit 50 g Methanol einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht. Man läßt erkalten und wäscht das Krystallpulver mit Methanol aus. Das neue Perchlorat ist in Wasser mäßig, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Bei etwa 150° explodiert es, wie die $\gamma$-Verbindung heftig.

0,702 g Subst.: 0,022 g $KClO_4$ (mit verdünntem alkoholischem Kali gefällt).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(C_3H_6S_3O_2)_2HClO_4$ | Ber. $HClO_4$ 22,8 | Gef. $HClO_4$ 22,74 |

### $\alpha$-Trimethylendisulfoxydsulfid, $C_3H_6S_3O_2$ (V)

Gleiche Gewichtsteile des eben beschriebenen Perchlorats und Kaliumacetat werden in Wasser bis zur Auflösung erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem abgeschiedenen $KClO_4$ ab und verdunstet das Filtrat bei 30° bis zur Trockne. Der durch Behandeln mit kaltem Methanol von überschüssigem Kaliumacetat befreite Rückstand wird mehrmals aus verdünntem $CH_3OH$ umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Zersp. 255°, die in warmem Wasser leicht löslich, in Methanol schwer löslich sind. Ihre Zugehörigkeit zur $\alpha$-Reihe ergibt sich aus den im theoretischen Teil gemachten Angaben. Bei der Darstellung des Disulfoxydsulfids aus dem $\gamma$-Perchlorat wird ganz in derselben Weise verfahren.

4,385 mg Subst.: 3,49 mg $CO_2$, 1,505 mg $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6S_3O_2$ | Ber. C 21,18 | H 3,53 | Gef. C 21,70 | H 3,81 |

Mitteilung aus dem Institut für biochemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien

# Über Gesetzmäßigkeiten bei den Organometallen

Von **R. Garzuly-Janke**

(Eingegangen am 6. Januar 1935)

Gleiches physikalisches und chemisches Verhalten verschiedener Elemente war der Anlaß zur Aufstellung des periodischen Systems, in dem die ähnlichen Elemente zu Gruppen geordnet ihre Verwandtschaft augenfällig zum Ausdruck bringen. Bei den organischen Verbindungen kann sich ebenfalls eine Ähnlichkeit im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften ergeben, wenn die Verbindungen in sogenannten homologen Reihen aufgestellt sind.

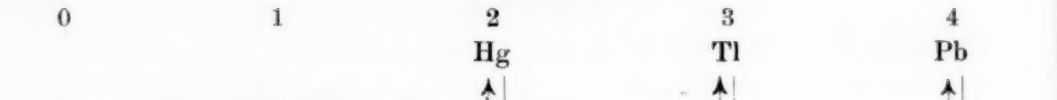
Die Organometalle, die als Verbindungsglieder zwischen rein anorganischen und organischen Stoffen betrachtet werden können, zeigten, bei steigender Kenntnis dieser Art Substanzen, ebenfalls gewisse Regelmäßigkeiten. So hat Anschütz[1]) die vorliegenden Beobachtungen zusammengefaßt: „In hohem Grade bemerkenswert ist das Verhalten der von den Molen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radikale, wie $-HgCH_3$, $-Tl(CH_3)_2$, $-Sn(CH_3)_3$, $-Pb(CH_3)_3$, $-Sb(CH_3)_4$, welche gleich allen anderen einwertigen Radikalen nicht isolierbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie $C_2H_5HgOH$, $(CH_3)_2TlOH$, $(CH_3)_3SnOH$, welche sich den Ätzalkalien ähnlich verhalten usw."

Die Zusammenfassung dieser und noch weiterer Erfahrungen über das Verhalten der Organometalle führte zu folgender Tabelle[2].)

[1]) Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen I, 237 (1928).

[2]) R. Garzuly, Organometalle, Bd. 29 d. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart 1927.

Tabelle 1




Die in Tab. 1 durch die linksgerichteten Pfeile dargestellte Verschiebung besagt, daß die Verbindung ihre Eigenschaften durch Aufnahme von x-Alkyl- oder Arylresten (x gleich 1, 2, 3, 4, 5) in der Form ändert, daß die entstandenen Verbindungen in ihren Eigenschaften einem im System um x-Gruppen linksstehenden Element ähnlich werden. In dieser Tabelle tragen die Elemente ihre Maximalvalenz; so steht in der dritten Gruppe nur die Verbindung des dreiwertigen Thalliums. Mit der Verschiebung nach links ist keineswegs eine solche in der gleichen Horizontalreihe des periodischen Systems gemeint, vielmehr soll nur zum Ausdruck gebracht werden, daß das fragliche Radikal im Vergleich zu dem in ihm enthaltenen Element in eine andere, und zwar vorgeordnete Gruppe (Vertikalreihe) zu stehen kommt. Eine Verbindung der allgemeinen Form $Me(CH_3)_xOH$ kann daher entweder dem Hydroxyd bzw. Oxyd eines Alkalimetalls oder des Silbers ähnlich sein. Z. B. zeigt Tetramethyl-antimon-hydroxyd viel größere Ähnlichkeit mit Kaliumhydroxyd als mit dem, der horizontalen Reihe entsprechenden, Silberoxyd.

Geht man andererseits von den durch organische Reste ganz abgesättigten Verbindungen aus, so ergibt sich für je einen fehlenden Alkyl- oder Arylrest eine Rechtsverschiebung um je eine Stelle im periodischen System, wie das durch die rechtsgerichteten Pfeile in der Tab. 1 zum Ausdruck gebracht wird. Eine ähnliche Rechtsverschiebung wurde von Grimm[1]) bei der Bildung wasserstoff-haltiger Pseudoatome festgestellt. (Hydridverschiebungssatz.)

[1]) G. H. Grimm, Naturw. 17, 535, 557 (1927).

Nach Erlenmeyer[1]) ist die Verschiebungsregel bei den Organometallen mit dem Pseudohalogencharakter der Radikale Methyl-, Äthyl- usw. zu erklären.

Die von Plätz[2]) auf Grund einer Zusammenstellung der Eigenschaften festgestellte Ähnlichkeit der zwischen den Salzen der Dialkylverbindungen des dreiwertigen Thalliums mit jenen des einwertigen Elementes bildet nicht nur keine Ausnahme von der in Tab. 1 dargestellten Regel, sondern im Gegenteil eine Erfüllung derselben, da die Salze des einwertigen Thalliums mit jenen der Alkalimetalle große Ähnlichkeit aufweisen. So heißt es bei Gmelin[3]) „Thallosalze krystallisieren gut, gewöhnlich wasserfrei, wie die Salze des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und sind isomorph mit diesen. Die Löslichkeit ist durchweg geringer als bei den Alkalisalzen; Jodid, Chromat, Sulfocyanid sind praktisch unlöslich in Wasser wie die entsprechenden Silbersalze; Sulfit, Thiosulfat, Chlorid sind wenig löslich, leichter aber als die korrespondierenden Silbersalze. Leicht löslich wie die entsprechenden Alkalisalze sind Nitrat, Sulfat, Fluorid. Schwer löslich ist das Salz der Platinchlorwasserstoffsäure, ähnlich den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen."

Die Einwände gegen die Einreihung der $R_2TlX$-Verbindungen in die erste Gruppe des periodischen Systems beruhen anscheinend auf einer mißverständlichen Deutung der in Tab. 1 gebrachten Ausführungen. Die große Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den Salzen der Thalloreihe, wie es aus der Aufstellung von Plätz ersichtlich ist, und die oben erwähnten Eigenschaften der Thallosalze rechtfertigen die Einreihung beider Verbindungsreihen in die Gruppe der Alkalimetalle und des Silbers.

Die Eigenschaften des von Perret und Perrot[4]) beschriebenen Methylmercurisulfids, wie Farblosigkeit und Löslichkeit in Alkohol, zeigen Ähnlichkeit mit den Alkalisulfiden,

[1]) H. Erlenmeyer u. M. Leo, Helv. chim. Acta **15**, 1171 (1932); H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **17**, 1558 (1934).

[2]) v. Plätz, Helv. chim. Acta **17**, 1073 (1934).

[3]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 1911. Bd. Thallium.

[4]) A. Perret u. R. Perrot, Helv. chim. Acta **16**, 848 (1933).

die farblos und in Alkohol löslich sind[1]). Mercurohalogenide sind zur Komplexbildung nicht besonders befähigt[2]), was das Fehlen einer Methyl-mercuri-rhodanid-Komplexverbindung verständlich macht.

Der größte Teil der auf dem Gebiet der Organometalle vorliegenden Arbeiten hat bloß deren Darstellung zum Ziele; erst die Bestimmung physikalischer Konstanten (von Dipolmomenten unabhängiger Größen) wird die in der Tab. 1 angedeutete Zusammengehörigkeit erkennen lassen.

[1]) Ephraim, Anorg. Chem. 1922, 404—405.
[2]) Ephraim, Anorg. Chem. 1922, 188.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany